

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/051258 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61F 13/42**, **A61L 15/56**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/13435**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2002 (28.11.2002)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
101 61 495.0 14. Dezember 2001 (14.12.2001) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SMITH, Scott** [US/US]; 4100 Duplin Court, Greensboro, NC 27407 (US). **FRANK, Markus** [DE/DE]; Kornstr. 72a, 47918 Tönisvorst (DE).
- (74) Anwalt: **HERZOG, Martin**; **KAHLHÖFER NEU-MANN HERZOG FIESSER**, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/051258 A1

(54) Title: **ABSORBENT HYGIENE ARTICLE PROVIDED WITH A WET INDICATOR**

(54) Bezeichnung: **ABSORBIERENDE HYGIENEARTIKEL MIT EINNÄSS-INDIKATOR**

(57) Abstract: The invention relates to an absorbent hygiene article comprising: (a) a stiff element that stiffens when brought into contact with body fluids or; (b) a gas element that forms a gas when brought into contact with body fluids or contains both as an indicator, and; (c) at least one hygiene article component, whereby the stiff element or the gas-forming gas element or both of these elements are in contact with the hygiene article component.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen absorbierenden Hygieneartikel, aufweisend (a) ein sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Element oder (b) ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildendes Gaselement, oder beide als ein Indikator und (c) mindestens eine Hygieneartikelkomponente, wobei das Steif-Element oder das Gas bildende Gaselement oder beide mit der Hygieneartikelkomponente in Kontakt stehen.

ABSORBIERENDE HYGIENEARTIKEL MIT EINNÄSS-INDIKATOR

5 Die Erfindung betrifft ein absorbierenden Hygieneartikel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung dieses Hygieneartikels zur Verringerung der Einnässneigung eines Trägers oder als Einnäss-Indikator.

10 Windeln gibt es in Abhängigkeit des Halters des Trägers, insbesondere des Babys, in unterschiedlichen Größen und mit unterschiedlichen Absorptionskapazitäten. Aufgrund des großen Tragekomforts heutiger Windeln und ihrer Absorptionsfähigkeit werden die Kinder in der Regel später trockener als noch vor einigen Jahren. Für das Trockenwerden des Kindes ist es vorteilhaft, wenn das Kind erkennen kann, dass es eingenässt hat.

15 In diesem Zusammenhang wurden für Kleinkinder spezielle Windeln oder Windelhöschen entwickelt, in denen durch verschiedene Vorrichtungen dem Kind und der Mutter oder beiden angezeigt wurde, dass das Kind in die Windel eingenässt hat und die Windel somit auszutauschen war.

20 Der Stand der Technik schlägt in diesem Zusammenhang verschiedene Lösungen vor. In WO 00/00232 wird durch das Einnässen über einen elektronischen Sensor angezeigt. In der WO 97/10789 wird ein Indikator offenbart, der über Kaplliarkräfte ein für den Träger sichtbares Signal erzeugt. US 5,468,236
25 offenbart einen Indikator, der ein visuelles Signal erzeugt, das auf chemischen Weg erzeugt wird.

Diese aus dem bisher genannten Stand der Technik bekannten Maßnahmen führen dazu, dass sowohl das Kind als auch die Mutter von dem Einnässen wesentlich
30 eher Notiz nehmen kann, als dieses bei üblichen Windeln ohne derartige Indikatoren der Fall wäre. Die vorstehend genannten Maßnahmen weisen jedoch

den Nachteil auf, dass sowohl Mutter als auch Kind das Einnässen zur gleichen Zeit angezeigt bekommen. Dieses führt nicht zu einer gesteigerten Selbständigkeit des Kindes. Vielmehr wird im Allgemeinen aufgrund der Wahrnehmung der Mutter ein Windelwechsel vorgenommen. Hingegen läge ein großer
5 Belohnungseffekt vor, der eine frühere Selbständigkeit des Kindes zur Folge hätte, wenn das Kind von sich aus mit dem Wunsch die Windel zu wechseln auf die Mutter zukäme.

WO 96/19168 offenbart Windeln, die Mittel umfassen, mit denen der
10 Windelträger eine Temperaturänderungen, Feuchtigkeit oder aber eine Verformung in der Windel empfinden kann. Die Temperaturänderung wird durch bestimmte Substanzen ermöglicht, die bei Kontakt mit einer wässrigen Flüssigkeit unter Wärmedefreisetzung oder aber unter Wärmeaufnahme reagieren, während ein Feuchtigkeitsempfinden durch spezielle Windelschichten ermöglicht wird, die
15 Feuchtigkeit zurückhalten. Eine Verformung der Windel wird dadurch erreicht, dass spezielle Materialien, wie beispielsweise Zelluloseschwämme, in den Windelkörper eingearbeitet werden, die dann bei Kontakt mit einer wässrigen Flüssigkeit aufquellen. Der Nachteil dieser Celluloseschwämme besteht jedoch in ihrer beschränkten Quellfähigkeit sowie in den hohen Herstellungskosten dieser
20 Materialien.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht somit allgemein darin, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden. Insbesondere liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, einen Hygieneartikel mit einem Einnäss-
25 Indikator zur Verfügung zu stellen, der dem Träger, ohne dass die Umgebung des Trägers vor dem Träger wahrnimmt, anzeigt, dass in den Hygieneartikel eingenässt wurde. Diese Anzeige sollte jedoch, zumindest ohne wesentliche Beeinträchtigung der anderen Leistungsmerkmale des Hygieneartikels erfolgen. Des Weiteren soll dieser Einnäss-Indikator auf kostengünstigen Materialien
30 basieren.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch einen Absorbierender Hygieneartikel, aufweisend

- (a) ein sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Element
oder
 - 5 (b) ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildendes Gaselement,
oder beide als ein Indikator
- und
- (c) mindestens eine Hygieneartikelkomponente,
- wobei das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide mit
- 10 der Hygieneartikelkomponente in Kontakt stehen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Steif-Element die Flexibilität des Hygieneartikels herabsetzt. Vorzugsweise wird die Flexibilität soweit herabgesetzt, dass es dem Träger merklich schwerer fällt, sich mit dem

15 Hygieneartikel zu bewegen. Dabei sollte die Flexibilität nicht soweit herabgesetzt werden, dass der Träger nur noch schwer beweglich oder gar unbeweglich wird.

Zudem ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Steif-Element ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Harz oder eine im Kontakt mit

20 Körperflüssigkeiten versteifende anorganische Verbindung oder beides ist.

Vorzugsweise wird durch das Gaselement ein zum einen gesundheitlich unbedenkliches Gas gebildet. Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Gaselement dieses Gas in solchen Mengen bildet, dass diese zwar für den Träger spürbar sind

25 und, genauso wie die Verringerung der Flexibilität, den Tragekomfort des Hygieneartikels herabsetzen, jedoch nicht zu einer schmerzhaften Empfindung bei dem Träger führen.

Unter Körperflüssigkeiten werden erfindungsgemäß Seren, Blut und Urin,

30 vorzugsweise Urin, die von dem Träger des erfindungsgemäßen Hygieneartikels stammen, verstanden.

Erfindungsgemäß ist als versteifendes Harz ein Polyurethan beinhaltendes Harz bevorzugt, wie es beispielsweise in US 4,774,937 beschrieben wird, die einen Teil der Offenbarung dieser Anmeldung bildet. Erfindungsgemäß bevorzugte versteifende anorganische Verbindungen sind Gips oder gipsbeinhaltende Systeme bevorzugt. Unter den gipsbeinhaltenden Systemen sind insbesondere die bevorzugt, die als Verbandsmaterial, beispielsweise zur Fixierung von Knochenbrüchen in der Orthophädie angewandt werden. Die gipsbeinhaltenden Systeme sind vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass Gipsverbindungen in einer Matrix aufgenommen sind. Bei dieser Matrix handelt es sich vorzugsweise um Fasergelege, -gewirke oder -gewebe, wobei Gewebe besonders bevorzugt sind. Der Anteil an Gips an dem gipsbeinhaltenden System beträgt vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 30 und darüber hinaus bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das System. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen absorbierenden Hygieneartikels umfasst dieser ein gipsbeinhaltendes System, wobei das System Gips in einer Menge in einem Bereich zwischen 35 und 70 Gew.-% enthält.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das ein Gas bildende Gaselement CO_2 oder N_2 bildet, wobei die Bildung von CO_2 bevorzugt ist. Im Allgemeinen kommen alle dem Fachmann bekannten CO_2 -bildenden chemischen Verbindungen in Betracht, wobei hierunter Carbonate und Hydrogencarbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen besonders bevorzugt sind. Unter diesen sind wiederum Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Kalziumhydrogencarbonat bevorzugt, wobei Natriumhydrogencarbonat besonders bevorzugt ist. Die vorgenannten Verbindungen werden vorzugsweise zusammen mit einer Säure in einer solchen Menge eingesetzt, dass der pH-Wert bei einem Kontakt dieser Mischung aus der CO_2 -bildenden Verbindung und der Säure mit einer wässrigen Flüssigkeit in einem Bereich von 4 bis 9, bevorzugt 5 bis 8 und besonders bevorzugt 6,5 bis 7,5 liegt. Als Säure sind insbesondere organische Säuren bevorzugt, wobei mehrprotonige Säuren besonders bevorzugt sind. Unter den organischen Säuren ist die Ameisensäure, Zitronensäure und Essigsäure bevorzugt, wobei die

Zitronensäure bedingt durch ihre Geruchsneutralität besonders bevorzugt ist. Das ein Gas bildende Gaselement beinhaltet vorzugsweise mindestens eine der zuvor beschriebenen Verbindungen in einer Menge von mindestens 10, bevorzugt mindestens 30 und besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das ein Gas bildende Gaselement.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Steif- oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig mit einer Schicht zu umgeben sind, wobei aus Gestaltung dieser Schicht und die Art und Weise der Umgebung dafür sorgen, dass es zu keiner Verschlechterung des Tragekomforts des Hygieneartikels oder zu gesundheitlichen Risiken durch den Einsatz des Steif-Elements oder des ein Gas bildenden Gaselementes kommt. Ferner sichern diese Schichten das Steif- oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide an einer vorgesehenen Stelle in dem Hygieneartikel. In diesem Zusammenhang besonders geeignet sind semipermeable Folien, die einerseits das Eindringen von Körperflüssigkeiten ermöglichen, so dass das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement mit der Körperflüssigkeit in Kontakt kommen kann, jedoch andererseits ein zu schnelles Ausdringen von, durch das Steif-Element oder das ein Gas bildendes Gaselement freigesetzten Stoffen, verhindern. Insbesondere bezüglich des ein Gas bildenden Gaselementes ist es vorteilhaft, wenn diese Folie das gebildete Gas so lange zurückhält, bis der Hygieneartikel zumindest teilweise durch das gebildete Gas aufgebläht worden ist. Dieses führt zu einem engeren Sitz des Hygieneartikels und signalisiert dem Träger durch den veränderten Tragekomfort das Eindringen von Körperflüssigkeit in den Hygieneartikel. Derartige Schichten bzw. Folien beinhalten vorzugsweise thermoplastische Polymer und Copolymere sowie thermoplastische Elastomere, beispielsweise Polyamide wie Nylon, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus Ethylen und Ethylacrylat, thermoplastische Polyurethane, thermoplastische Polyester, wobei Polypropylen, Polyethylen und Copolymere aus Polyethylen und Polypropylen besonders bevorzugt sind.

Jedes der beiden Elemente, vorzugsweise das ein Gas bildende Gaselement, kann zusätzlich zu den die Bildung von Gas verursachenden Substanzen von diesen Substanzen verschiedenes absorbierendes Material aufweisen; dieses vorzugsweise in einer Menge von höchstens 10, besonders bevorzugt von
5 höchstens 40 und darüber hinaus bevorzugt von höchstens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das jeweilige Element.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin bevorzugt, dass der Hygieneartikel als Hygienekomponente (A) eine mindestens teilweise körperflüssigkeitspermeable
10 Deckschicht, (B) gegebenenfalls, bevorzugt zwingend, eine Aussenschicht, (C) gegebenenfalls, bevorzugt zwingend, eine Verteilungsschicht, (D) eine Absorptionsschicht sowie (E) eine das Steif- oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide oder vorzugsweise mehrere dieser Elemente beinhaltende Schicht beinhaltet, wobei die Deckschicht, gegebenenfalls, vorzugsweise
15 zwingend, die Verteilungsschicht sowie die Absorptionsschicht, wenn der Artikel mit einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird, in mindestens teilweisen Flüssigkeitskontakt stehen und gegebenenfalls, vorzugsweise zwingend, von der Aussenschicht mindestens teilweise umgeben wird, wobei das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide zumindest teilweise gemäß einer
20 Variante (i) zwischen der Absorptionsschicht und der Aussenschicht, oder (ii) zwischen der Verteilungsschicht und der Absorptionsschicht oder (iii) in der Absorptionsschicht oder in mindestens zwei der Varianten (i) bis (iii) angeordnet ist. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein Hygieneartikel, der alle Hygieneartikelkomponenten (A) bis (E) aufweist.

25 Als körperflüssigkeitspermeable Deckschicht kommen alle dem Fachmann geeigneten, flüssigkeitsdurchlässigen Materialien in Betracht. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Deckschicht aus einem faserbeinhaltenden Material gebildet ist, wobei die Fasern vorzugsweise gelegt, gewirkt oder gewebt
30 sind, so dass sich ein Flächengebilde mit Poren herausbildet, wobei die Poren so gestaltet sind, dass die Körperflüssigkeit die Deckschicht so schnell durchdringen

kann, dass beim Einnässen keine Körperflüssigkeitslachen auf der Deckschicht entstehen.

In dem erfindungsgemäßen Hygieneartikel ist die Aussenschicht vorzugsweise flüssigkeitsdichter als die Deckschicht. Vorzugsweise wird die Aussenschicht aus Polyethylen oder Polypropylenfolien gebildet, in die gegebenenfalls Fasern eingearbeitet werden können. Die Aussenschicht ist so ausgelegt, dass sie so gut wie körperflüssigkeitsundurchlässig ist, jedoch eine gewisse Gasdurchlässigkeit besitzt, so dass beispielsweise durch den Träger des Hygieneartikels gebildete Gase durch die Aussenschicht entweichen können. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, dass die Aussenschicht eine ausreichende Porösität aufweist, wobei die Wasserdampfdurchlässigkeit (Water Vapor Transmission, ASTM E96) zwischen 400 – 6000 g/m² in 24 h, bevorzugt 750 – 2800 g/m² in 24 h, besonders bevorzugt 1000 – 2600 g/m² in 24 h liegt.

Die Verteilungsschicht sorgt in einem erfindungsgemäßen Hygieneartikel dafür, dass die in einem begrenzten, im Vergleich zur Gesamtfläche der Deckschicht des Hygieneartikels kleinen Bereich eindringende Körperflüssigkeit so schnell über die unter der Verteilungsschicht angeordnete Absorptionsschicht verteilt wird, dass es auf der Deckschicht zu keinen Körperflüssigkeitsstauungen kommt. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Hygieneartikels ist die Verteilungsschicht und die Absorptionsschicht miteinander derartig kombiniert, dass eine einzige Schicht entsteht, die sowohl als Verteilungsschicht als auch als Absorptionsschicht wirkt. Vorzugsweise beinhaltet die Verteilungsschicht Kunststoff- oder Cellulosefasern, die gelegt, gewirkt oder gewebt, vorzugsweise gelegt sind.

Die Absorptionsschicht beinhaltet ein absorbierendes Material. Unter absorbierendem Material werden Stoffe verstanden, die mindestens 10, bevorzugt mindestens 50 und besonders bevorzugt mindestens 100 % ihres eigenen Gewichtes an Wasser aufnehmen können. In einer Absorptionsschicht sind vorzugsweise 10, bevorzugt mindestens 50 und besonders bevorzugt mindestens 70 Gew. %, bezogen auf die Absorptionsschicht, an absorbierendem Material

enthalten. Besonders bevorzugt ist es, dass die Absorptionsschicht als absorbierendes Material ein absorbierendes Polymer beinhaltet.

Das absorbierende Polymer basiert vorzugsweise auf

- 5 (α1) 0,1 bis 99,999 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 98,99 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 98,95 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomeren oder deren Salze oder polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, einen protonierten oder quarternierten Stickstoff beinhaltenden Monomeren, oder deren Mischungen, wobei mindestens
10 ethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere, vorzugsweise Acrylsäure, beinhaltende Mischungen besonders bevorzugt sind,
- (α2) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% polymerisierten, ethylenisch ungesättigten, mit (α1) copolymerisierbaren Monomeren,
- 15 (α3) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer,
- (α4) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% wasserlöslichen Polymeren, sowie
- (α5) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt
20 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrere Hilfsstoffe basiert, wobei die Summe der Gewichtsmengen (α1) bis (α5) 100 Gew.-% beträgt.

Die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere (α1) können teilweise oder vollständig, bevorzugt teilweise neutralisiert sein. Vorzugsweise
25 sind die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppenhaltigen Monomere zu mindestens 25 Mol%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und darüber hinaus bevorzugt zu 50-90 Mol% neutralisiert. Die Neutralisation der Monomere (α1) kann vor auch nach der Polymerisation erfolgen. Ferner kann die Neutralisation mit Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden,
30 Ammoniak sowie Carbonaten und Bicarbonaten erfolgen. Daneben ist jede weitere Base denkbar, die mit der Säure ein wasserlösliches Salz bildet. Auch eine Mischneutralisation mit verschiedenen Basen ist denkbar. Bevorzugt ist die

Neutralisation mit Ammoniak oder mit Alkalimetallhydroxiden, besonders bevorzugt mit Natriumhydroxid oder mit Ammoniak.

Ferner können bei einem Polymer die freien Säuregruppen überwiegen, so dass
5 dieses Polymer einen im sauren Bereich liegenden pH-Wert aufweist. Dieses saure wasserabsorbierende Polymer kann durch ein Polymer mit freien basischen Gruppen, vorzugsweise Amingruppen, das im Vergleich zu dem sauren Polymer basisch ist, mindestens teilweise neutralisiert werden. Diese Polymere werden in der Literatur als „Mixed-Bed Ion-Exchange Absorbent Polymers“ (MBIEA-
10 Polymere) bezeichnet und sind unter anderem in der WO 99/34843 offenbart. Die Offenbarung der WO 99/34843 wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung. In der Regel stellen MBIEA-Polymere eine Zusammensetzung dar, die zum einen basische Polymere, die in der Lage sind, Anionen auszutauschen, und andererseits ein im Vergleich zu dem basischen
15 Polymer saures Polymer, das in der Lage ist, Kationen auszutauschen, beinhalten. Das basische Polymer weist basische Gruppen auf und wird typischerweise durch die Polymerisation von Monomeren erhalten, die basische Gruppen oder Gruppen tragen, die in basische Gruppen umgewandelt werden können. Bei diesen Monomeren handelt es sich vor allen Dingen um solche, die primäre, sekundäre
20 oder tertiäre Amine oder die entsprechenden Phosphine oder mindestens zwei der vorstehenden funktionellen Gruppen aufweisen. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören insbesondere Ethylenamin, Allylamin, Diallylamin, 4-Aminobuten, Alkyloxycycline, Vinylformamid, 5-Aminopenten, Carbodiimid, Formaldacin, Melanin und dergleichen, sowie deren sekundäre oder tertiäre
25 Aminderivate.

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere (α 1) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, β -Methylacrylsäure (Crotonsäure), α -Phenylacrylsäure, β -
30 Acryloxypropionsäure, Sorbinsäure, α -Chlorsorbinsäure, 2'-Methylisocrotonsäure, Zimtsäure, p-Chlorzimtsäure, β -Stearylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,

Tricarboxyethylen und Maleinsäureanhydrid, wobei Acrylsäure sowie Methacrylsäure besonders und Acrylsäure darüber hinaus bevorzugt sind.

5 Neben diesen carboxylatgruppenhaltigen Monomeren sind als monoethylenisch ungesättigte, säuregruppenhaltige Monomere ($\alpha 1$) des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere oder ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere bevorzugt.

Ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuremonomere sind Allylsulfonsäure oder aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren oder acrylische oder methacrylische Sulfonsäuren bevorzugt. Als aliphatische oder aromatische Vinylsulfonsäuren sind Vinylsulfonsäure, 4-Vinylbenzylsulfonsäure, Vinyltoluolsulfonsäure und Styrolsulfonsäure bevorzugt. Als Acryl- bzw. Methacrylsulfonsäuren sind Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat und, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure. Als (Meth)Acrylamidoalkylsulfonsäure ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

20 Ferner sind ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuremonomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylbenzylphosphonsäure, (Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren, Acrylamidoalkyldiphosphonsäuren, phosponomethylierte Vinylamine und (Meth)acrylphosphonsäurederivate bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen protonierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind vorzugsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrochlorid oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat-Hydrosulfat, sowie Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylamide in protonierter Form, beispielsweise Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrochlorid, Diemethylaminopropyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid-Hydrosulfat bevorzugt.

Als ethylenisch ungesättigte, einen quarternierten Stickstoff enthaltende Monomere ($\alpha 1$) sind Dialkylammoniumalkyl(meth)acrylate in quarternisierter Form, beispielsweise Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat-Methosulfat oder Dimethylethylammoniummethyl(meth)acrylat-Ethosulfat sowie (Meth)acrylamido-
5 alkylalkylamine in quarternisierter Form, beispielsweise (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Tremethylammoniummethyl(meth)acrylat-Chlorid oder (Meth)acrylamidopropyltrimethylammoniumsulfat bevorzugt.

10 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% auf carboxylatgruppenhaltigen Monomeren besteht. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-% aus Acrylsäure besteht, die vorzugs-
15 weise zu mindestens 20 Mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert ist.

Als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbare Monomere ($\alpha 2$) sind Acrylamide und Methacrylamide bevorzugt.

20 Mögliche (Meth)acrylamide sind neben Acrylamid und Methacrylamid alkylsubstituierte (Meth)acrylamide oder aminoalkylsubstituierte Derivate des (Meth)acrylamids, wie N-Methylol(meth)acrylamid, N,N-Dimethylamino(meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid oder Diethyl(meth)acrylamid
25 Mögliche Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylamide, N-Vinylformamide, N-Vinylacetamide, N-Vinyl-N-Methylacetamide, N-Vinyl-N-methylformamide, Vinylpyrrolidon. Unter diesen Monomeren besonders bevorzugt ist Acrylamid.

Des Weiteren sind als monoethylenisch ungesättigte, mit ($\alpha 1$) copolymerisierbaren Monomere ($\alpha 2$) in Wasser dispergierbare Monomere bevorzugt. Als in Wasser dispergierbare Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat oder Bu-
30

tyl(meth)acrylat, sowie Vinylacetat, Styrol und Isobutylen bevorzugt. Diese in Wasser dispergierbaren Monomere werden vorzugsweise in einer Mengen im Bereich von 0,01 bis 20, bevorzugt von 0,1 bis 15 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt eingesetzten Monomere, eingesetzt.

5

Zudem ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das absorbierende Polymer durch einen chemischen Vernetzer ($\alpha 3$) oder durch thermische Vernetzung oder Strahlenvernetzung oder mindestens zwei davon vernetzt ist, wobei die Vernetzung durch einen chemischen Vernetzer ($\alpha 3$) bevorzugt ist.

10

Erfindungsgemäß bevorzugte Vernetzer ($\alpha 3$) sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen innerhalb eines Moleküls aufweisen (Vernetzerklasse I), Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) reagieren können, vorzugsweise in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion (Vernetzerklasse II), Verbindungen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) reagieren kann (Vernetzerklasse III), aufweisen, oder polyvalente Metallkationen (Vernetzerklasse IV). Dabei wird durch die Verbindungen der Vernetzerklasse I eine Vernetzung der Polymere durch die radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen des Vernetzermoleküls mit den monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht, während bei den Verbindungen der Vernetzerklasse II und den polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV eine Vernetzung der Polymere durch Reaktion der funktionellen Gruppen (Vernetzerklasse II) bzw. durch elektrostatische Wechselwirkung des polyvalenten Metallkations (Vernetzerklasse IV) mit den funktionellen Gruppen der Monomere ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$) erreicht wird. Bei den Verbindungen der Vernetzerklasse III erfolgt dementsprechend eine Vernetzung des Polymers sowohl durch radikalische Polymerisation der ethylenisch

ungesättigten Gruppe als auch durch Reaktion zwischen der funktionellen Gruppe des Vernetzers und den funktionellen Gruppen der Monomeren ($\alpha 1$) oder ($\alpha 2$).

Bevorzugte Verbindungen der Vernetzerklasse I sind Poly(meth)acrylsäureester, die beispielsweise durch die Umsetzung eines Polyols, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Pentaerythrit, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, eines Aminoalkohols, eines Polyalkylenpolyaminens, wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetraamin, oder eines alkoxylierten Polyols mit Acrylsäure oder Methacrylsäure gewonnen werden. Als Verbindungen der Vernetzerklasse I sind des Weiteren Polyvinylverbindungen, Poly(meth)allylverbindungen, (Meth)acrylsäureester einer Monovinylverbindung oder (Meth)acrylsäureester einer Mono(meth)allylverbindung, vorzugsweise der Mono(meth)allylverbindungen eines Polyols oder eines Aminoalkohols, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird auf DE 195 43 366 und DE 195 43 368 verwiesen. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Als Verbindungen der Vernetzerklasse I seien als Beispiel genannt Alkenyldi(meth)acrylate, beispielsweise Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,18-Octadecandioldi(meth)acrylat, Cyclopentandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Methylendi(meth)acrylat oder Pentaerythritdi(meth)acrylat, Alkenyldi(meth)acrylamide, beispielsweise N-Methylidi(meth)acrylamid, N,N'-3-Methylbutylidenbis(meth)acrylamid, N,N'-(1,2-Di-hydroxyethylen)bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylenbis(meth)acrylamid oder N,N'-Methylenbis(meth)acrylamid, Polyalkoxydi(meth)acrylate, beispielsweise Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-

di(meth)acrylat, Benzylidindi(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-propanol-2, Hydrochinondi(meth)acrylat, Di(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Thioethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopropylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolyethylenglykoldi(meth)acrylat, Thiopolypropylenglykoldi(meth)acrylat, Divinylether, beispielsweise 1,4-Butandioldivinylether, Divinylester, beispielsweise Divinyladipat, Alkandiene, beispielsweise Butadien oder 1,6-Hexadien, Divinylbenzol, Di(meth)allylverbindungen, beispielsweise Di(meth)allylphthalat oder Di(meth)allylsuccinat, Homo- und Copolymere von Di(meth)allyldimethylammoniumchlorid und Homo- und Copolymere von Diethyl(meth)allylaminomethyl(meth)acrylatammoniumchlorid, Vinyl(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise Vinyl(meth)acrylat, (Meth)allyl(meth)acryl-Verbindungen, beispielsweise (Meth)allyl(meth)acrylat, mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe ethoxyliertes (Meth)allyl(meth)acrylat, Di(meth)allylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Di(meth)allylmaleat, Di(meth)allylfumarat, Di(meth)allylsuccinat oder Di(meth)allylterephthalat, Verbindungen mit 3 oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen wie beispielsweise Glycerintri(meth)acrylat, (Meth)acrylatester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Glycerins, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri(meth)acrylatester des vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyalkylierten, vorzugsweise ethoxylierten Trimethylolpropans, Trimethacrylamid, (Meth)allylidendi(meth)acrylat, 3-Allyloxy-1,2-propandioldi(meth)acrylat, Tri(meth)allylcyanurat, Tri(meth)allylisocyanurat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, (Meth)acrylsäureester des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Hydroxylgruppe oxyethylierten Pentaerythrits, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trivinyltrimellitat, Tri(meth)allylamin, Di(meth)allylalkylamine, beispielsweise Di(meth)allylmethylamin, Tri(meth)allylphosphat Tetra(meth)allylethylendiamin, Poly(meth)allylester, Tetra(meth)allyloxiethan oder Tetra(meth)allylammoniumhalide.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II sind Verbindungen bevorzugt, die mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die in einer Kondensationsreaktion (=Kondensationsvernetzer), in einer Additionsreaktion oder in einer Ringöffnungsreaktion mit den funktionellen Gruppen der Monomere (α1) oder (α2), bevorzugt mit Säuregruppen, der Monomeren (α1), reagieren können. Bei diesen funktionellen Gruppen der Verbindungen der Vernetzerklasse II handelt es sich vorzugsweise um Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl-, Isocyanat-, Carbonat- oder Epichlorfunktionen.

Als Verbindung der Vernetzerklasse II seien als Beispiele genannt Polyole, beispielsweise Ethylenglykol, Polyethylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole wie Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, Glycerin, Polyglycerin, Trimethylolpropan, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol und Sorbitol, Aminoalkohole, beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Propanolamin, Polyaminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin oder Pentaethylenhexaamin, Polyglycidyletherverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Pentarerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Phtahlsäurediglycidylester, Adipinsäurediglycidylether, 1,4-Phenylen-bis(2-oxazolin), Glycidol, Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate wie 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Polyaziridin-Verbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff und Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxide beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α-Methylepichlorhydrin, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Di-

methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on, polyquartäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylaminen und
5 Epichlorhydrin. Als Verbindungen der Vernetzerklasse II sind des weiteren Polyoxazoline wie 1,2-Ethylenbisoxazolin, Vernetzer mit Silangruppen wie γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan, Oxazolidinone wie 2-Oxazolidinon, Bis- und Poly-2-oxazolidinone und Diglykolsilikate bevorzugt.

10

Als Verbindungen der Klasse III sind hydroxyl- oder aminogruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie hydroxyl- oder aminogruppenhaltige (Meth)acrylamide, oder Mono(meth)allylverbindungen von Diolen bevorzugt.

15

Die polyvalenten Metallkationen der Vernetzerklasse IV leiten sich vorzugsweise von ein- oder mehrwertigen Kationen ab, die einwertigen insbesondere von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium, Lithium, wobei Lithium bevorzugt wird. Bevorzugte zweiwertige Kationen leiten sich von Zink, Beryllium,
20 Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium ab, wobei Magnesium bevorzugt wird. Weiter erfindungsgemäß einsetzbare höherwertige Kationen sind Kationen von Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Titan, Zirkonium und andere Übergangsmetalle sowie Doppelsalze solcher Kationen oder Mischungen der genannten Salze. Bevorzugt werden Aluminiumverbindungen wie die unter dem
25 Namen Paper-PAC-N[®] erhältlichen Polyaluminiumverbindungen oder Aluminiumsalze und Alaune und deren unterschiedliche Hydrate wie z. B. $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt.

30 Besonders bevorzugt werden $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und seine Hydrate als Vernetzer der Vernetzungsklasse IV verwendet.

Bevorzugte absorbierende Polymere sind Polymere, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen vernetzt sind: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV oder III IV. Die vorstehenden Kombinationen von Vernetzerklassen stellen jeweils eine bevorzugte Ausführungsform von Vernetzern eines absorbierenden Polymers dar.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der absorbierenden Polymere sind Polymere, die durch einen beliebigen der vorstehend genannten Vernetzer der Vernetzerklassen I vernetzt sind. Unter diesen sind wasserlösliche Vernetzer bevorzugt. In diesem Zusammenhang sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid sowie mit 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Acrylsäure hergestelltes Allylnonaethylenglykolacrylat besonders bevorzugt.

Aus den vorgenannten Monomeren und Vernetzern lässt sich das absorbierende Polymer durch verschiedene Polymerisationsweisen herstellen. Beispielsweise sind in diesem Zusammenhang Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation zu nennen. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Aus dem Stand der Technik ist ein breites Spektrum von Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Reaktionsverhältnisse wie Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Reaktionslösung zu entnehmen. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. Die Offenbarungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der absorbierenden Polymere besteht darin, zunächst unvernetzte, insbesondere lineare Polymere, vorzugsweise auf

radikalischem Wege aus den vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Monomeren ($\alpha 1$) bzw. ($\alpha 2$) herzustellen und diese dann mit vernetzend wirkenden Reagenzien ($\alpha 3$), vorzugsweise denen der Klassen II und IV, umzusetzen. Diese Variante wird vorzugsweise dann eingesetzt, wenn die wasserabsorbierenden Polymeren zunächst in formgebenden Verfahren, beispielsweise zu Fasern, Folien oder anderen Flächengebilden, wie Geweben, Gewirken, Gespinsten oder Vliesen verarbeitet und in dieser Form vernetzt werden sollen.

Polymerisationsinitiatoren können in einer Lösung erfindungsgemäßer Monomere gelöst oder dispergiert enthalten sein. Als Initiatoren kommen sämtliche dem Fachmann bekannte in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht. Hierunter fallen insbesondere Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen sowie die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden. Unter diesen Mischungen sind die aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat bevorzugt, die in jedem denkbaren Mengenverhältnis eingesetzt werden können. Geeignete organische Peroxide sind vorzugsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Amylperpivalat, t-Butylperpivalat, t-Butylperneohehexonat, t-Butylisobutyrat, t-Butylper-2-ethylhexenoat, t-Butylperisononanoat, t-Butylpermaleat, t-Butylperbenzoat, t-Butyl-3,5,5-tri-methylhexanoat und Amylperneodekanoat. Weiterhin sind als Polymerisationsinitiatoren bevorzugt: Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N-dimethylen)isobutyramidindihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Verbindungen werden in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Mol-%, jeweils bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere.

30

Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidische Komponente mindestens eine der oben angegebenen Peroxide und als reduzierende Komponente

vorzugsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Manose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfat, -thiosulfat, -hyposulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise wird als reduzierende

5 Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit verwendet. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren wird $1 \cdot 10^{-5}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators und $1 \cdot 10^{-5}$ bis 5 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators eingesetzt. Anstelle der oxidierenden Komponente des

10 Redoxkatalysators, oder in Ergänzung zu diesem, können ein oder mehrere, vorzugsweise wasserlösliche, Azoverbindungen verwendet werden.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß ein Redoxsystem bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt.

15 Allgemein ist erfindungsgemäß Azoverbindungen als Initiatoren bevorzugt, wobei Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid besonders bevorzugt ist. In der Regel wird die Polymerisation mit den Initiatoren in einem Temperaturbereich von 30 bis 90°C initiiert.

20 Als sogenannte „Nachvernetzer“, mit denen das absorbierende Polymer vorzugsweise zusätzlich meist im Bereich der Oberfläche der Polymerteilchen behandelt ist, sind im Zusammenhang mit den Vernetzern ($\alpha 3$) genannten Verbindungen der Vernetzerklassen II und IV besonders geeignet.

25 Unter diesen Verbindungen sind als Nachvernetzer besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglyzerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyoxypropylen, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Polyvinylalkohol, Sorbitol, 1,3-

30 Dioxolan-2-on (Ethylencarbonat), 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (Propylencarbonat), 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-

Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on, 1,3-Dioxolan-2-on, Poly-1,3-dioxolan-2-on. Besonders bevorzugt wird Ethylencarbonat als Nachvernetzer eingesetzt.

- 5 Bevorzugte Ausführungsformen der Polymere sind diejenigen, die durch Vernetzer der folgenden Vernetzerklassen bzw. durch Vernetzer der folgenden Kombinationen von Vernetzerklassen nachvernetzt sind: II, IV und II IV.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Polymere sind diejenigen, die durch
10 einen beliebigen der vorstehend in den Vernetzerklassen II oder IV genannten Vernetzer nachvernetzt sind.

Diese Verbindungen werden vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 20 und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen
15 auf das noch unbehandelte Polymer eingesetzt. Organische Lösungsmittel können der Mischung in einer Menge von 0 bis 60, bevorzugt 0,1 bis 40 und besonders bevorzugt 0,2 bis 50 Gew.%, bezogen auf das noch unbehandelte Polymer, zugesetzt werden. Als organische Lösungsmittel sind bevorzugt niedrigere Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-
20 Butanol und t-Butanol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ether wie Dioxan, Tetrahydrofuran und Diethylether, Amide wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Diethylformamid sowie Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid.

25 Als wasserlösliche Polymere (α 4) können in den absorbierenden Polymeren wasserlösliche Polymerisate, wie teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäure enthalten, vorzugsweise einpolymerisiert sein. Das Molekulargewicht dieser Polymere ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche
30 Polymere sind Stärke oder Stärkederivate oder Polyvinylalkohol. Die wasserlöslichen Polymere, vorzugsweise synthetische wie Polyvinylalkohol,

können auch als Pfropfgrundlage für die zu polymerisierenden Monomeren dienen.

Als Hilfsstoffe ($\alpha 5$) sind in den absorbierenden Polymeren vorzugsweise
5 Stellmittel, Geruchsbinder oder Antioxidantien enthalten. Diese Hilfsstoffe werden vorzugsweise der Monomerenlösung zugesetzt.

Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, dass die absorbierenden Polymere
einen Innenbereich, einen den Innenbereich umgebenden Aussenbereich sowie
10 einen den Aussenbereich umgebenden Oberflächenbereich aufweisen, wobei der Aussenbereich einen höheren Vernetzungsgrad als der Innenbereich aufweist, so dass sich vorzugsweise eine Kern-Schale-Struktur ausbildet. Die erhöhte Vernetzung im Oberflächenbereich der Polymere wird dabei vorzugsweise durch Nachvernetzung oberflächennaher, reaktiver Gruppen erreicht. Diese
15 Nachvernetzung kann thermisch, photochemisch oder chemisch erfolgen. Als Nachvernetzer für die chemische Nachvernetzung sind dabei die Verbindungen bevorzugt, die als Vernetzer ($\alpha 3$) der Vernetzerklassen II und IV genannt wurden. Besonders bevorzugt als Nachvernetzer ist Ethylencarbonat.

20 Vorzugsweise zeigt das absorbierende Material und insbesondere das absorbierende Polymer mindestens einer der folgenden Eigenschaften:

- (a1) maximale Aufnahme von 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 in einem Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und
25 besonders bevorzugt von 20 bis 300 ml/g,
- (b1) der mit 0.9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung extrahierbare Anteil gemäß ERT 470.1-99 beträgt weniger als 30, bevorzugt weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.%, bezogen auf das unbehandelte absorbierende Polymergebilde,
- 30 (c1) die Schwellzeit zum Erreichen von 80 % der maximalen Absorption von 0,9 Gew.-%er wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 liegt im Bereich

von 0,01 bis 180, bevorzugt von 0,01 bis 150 und besonders bevorzugt von 0,01 bis 100 min.,

- (d1) die Schüttdichte gemäss ERT 460.1-99 liegt im Bereich von 300 bis 1000, bevorzugt 310 bis 800 und besonders bevorzugt 320 bis 700 g/l,
- 5 (e1) der pH-Wert gemäss ERT 400.1-99 von 1 g des unbehandelten absorbierenden Polymergebildes in 1 l Wasser liegt im Bereich von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9 und besonders bevorzugt von 5,5 bis 7,5,
- (f1) CRC gemäß ERT 441.1-99 im Bereich von 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 60 g/g,
- 10 (g1) AAP gemäß ERT 442.1-99 im Bereich von 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 g/g.

Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils neben jeder einzelnen Eigenschaft erfindungsgemäss bevorzugte
 15 Ausführungsformen dar. Weiterhin als erfindungsgemässe Ausführungsformen besonders bevorzugt sind die nachfolgend als Buchstaben oder Buchstabenkombinationen dargestellten Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen zeigt: al, bl, cl, dl, el, fl, gl, albl, alcl, aldl, alfl, algl, flbl, flcl, fldl, glbl, glcl, gldl, flglcl, flgldl, flglbl, alflbl,
 20 alflcl, alglbl, alglcl, alfldl, alglldl, alflgl, alflglbl, alflglcl, alflgldl, alflblcl, alglblcl, alfldlcl, alglldlcl, alflbldl, alglclldl, flglclbl, flglldbl, flglclldl, alflglblcl, alflglclldl, alflglldbl, alblclldlflgl, alblclldlelflgl.

25 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Hygieneartikels, wobei (a) ein sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Element oder (b) ein im Kontakt mit Flüssigkeiten ein Gas bildendes Gaselement oder beide in (c) mindestens eine Hygieneartikelkomponente eingearbeitet werden.

30 In dem erfindungsgemässen Verfahren ist es bevorzugt, dass das Einarbeiten einmal durch Einmischen des Steif- oder des ein Gas bildenden Gaselements

erfolgt. In einer anderen Ausführungsform kann das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement bei der Hygieneartikelherstellung zwischen verschiedene Hygieneartikelkomponenten-Lagen gelegt werden. Dieses kann beispielsweise in einer Windelmaschine erfolgen, indem das Steif- oder das ein
5 Gas bildende Gaselement als Rollgut konfektioniert zwischen oder auf die entsprechenden oder entsprechende Hygienekomponenten-Lage eingefügt wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung einen absorbierenden Hygieneartikel, der durch das zuvor beschriebene, erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist.
10 Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen, absorbierenden Hygieneartikels sowie des durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen, absorbierenden Hygieneartikels zur Unterstützung des Trockenwerdens von Kindern im Alter im Bereich von 0,5 bis 5 Jahren.

15 Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung eines (α) sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Elements oder eines (β) im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildenden Gaselementes oder beider in einem Hygieneartikel zur Verringerung der Einnässneigung eines menschlichen Trägers oder als einen Einnäss-Inkator. Als Steif-Element und als ein Gas bildendes
20 Gaselement sind dabei diejenigen Elemente bevorzugt, die bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen, absorbierenden Hygieneartikel genannt wurden.

Die Erfindung wird nun anhand von nichtlimitierenden Zeichnungen und
25 Beispielen näher erläutert.

Fig. 1 bis 3 zeigen Querschnitte durch den Aufbau eines Hygieneartikels.

Fig. 4 und 5 zeigen die Aufsicht auf einen Hygieneartikelaufbau.

30

In Fig. 1 ist ein Aufbau eines Hygieneartikels gezeigt, indem zwischen einer flüssigkeitspermeablen Deckschicht 1 und einer Aussenschicht 2 eine

Verteilungsschicht 3 benachbart zu der Deckschicht 1, gefolgt von einer Absorptionsschicht 4 und einer ein Steif- oder ein ein Gas bildendes Gaselement oder beide beinhaltenden Schicht 5, angeordnet ist, wobei eine Fläche der ein Steif- und der ein Gas bildendes Gaselement beinhaltenden Schicht 5 zu der Aussenschicht 2 weist.

Fig. 2 zeigt einen Aufbau einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Hygieneartikels, wobei im Gegensatz zu Fig. 1 die das Steif- oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide beinhaltende Schicht 5 zwischen der Verteilungsschicht 3 und der Absorptionsschicht 4 angeordnet ist.

Fig. 3 zeigt den Aufbau eines Hygieneartikels, der sich von dem Aufbau gemäß Fig. 1 dadurch unterscheidet, dass die das Steif- oder das ein Gas bildendes Gaselement oder beide beinhaltende Schicht 5 in die Absorptionsschicht 4 aufgenommen ist, wobei die Schicht 5 auch zu den Seiten des Aufbaus, in denen die Deckschicht 1 und die Aussenschicht 2 aneinander stossen, von der Absorptionsschicht 4 umgeben ist.

Fig. 4 zeigt die Aufsicht auf einen Hygieneartikel 6, in dem eine ein Steif- oder ein ein Gas bildendes Gaselement oder beide beinhaltende Schicht 5 angeordnet ist, wobei die Begrenzungen der Schicht 5 innerhalb der Begrenzungen des Hygieneartikels 6 liegen und die längste Abmessung der Schicht 5 und die längste Abmessung des Hygieneartikels 6 sich decken und die Fläche der Schicht 5 in Aufsicht auf den Hygieneartikel 6 zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ der Fläche des Hygieneartikels 6 abdecken.

Fig. 5 zeigt einen Hygieneartikel, der sich von dem Hygieneartikel gemäß Fig. 4, dadurch unterscheidet, dass die Fläche der Schicht 5 bei Aufsicht auf den Hygieneartikel 6 zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{3}$ der Fläche des Hygieneartikels 6 ausmacht.

30

Fig. 6 zeigt die Testmethode zur Kraftmessung.

TESTMETHODEN

BESTIMMUNG DER STEIFHEIT EINER WINDEL MIT STEIF-ELEMENT

- 5 Zur Bestimmung der Steifheit einer Windel wird eine aus der körpergeformten Apparatur (Kanga) entfernte Windel (7) umfassend ein Steif-Element (8), die mit Flüssigkeit in Kontakt gebracht wurde, entfernt und mit den beiden Enden auf eine flache Unterlage (9) gestellt (siehe Figur 6), so dass sie einen Halbring bildet. Durch zwei seitliche Begrenzungen (11) wird ein seitliches Wegrutschen der Windel verhindert. In der Mitte der höchstens Stelle der Windel werden nacheinander Gewichte (10) von 500 g, 1.000 g und 1.500 g gestellt. Es wird getestet, bei welchem Gewicht die Mitte der Windel innerhalb von 30 Sekunden die Unterlage berührt. Windeln ohne das Steif-Element lassen sich nicht mit
15 beiden Enden stabil auf eine Unterlage stellen. Sie brechen sofort zusammen.

BEURTEILUNG DER GASENTWICKLUNG BEI EINER WINDEL MIT GASELEMENT

- Die Windel mit Pad wird flach auf einem Tisch ausgebreitet und fixiert. Eine
20 Plastikplatte mit den Abmessungen des Pads wird an der Stelle, an der sich das Pad befindet auf die Windeloberfläche gelegt. Das Gewicht der Platte ist so zu wählen, dass ein Druck von 2 g/cm² auf die Windeloberfläche wirkt. Neben der Platte wird eine Messlatte angebracht. Die Platte enthält in Mitte eine Einfüllöffnung in Form eines Rohrs, in die eine entsprechende Flüssigkeitsmenge
25 zugegeben wird. Es wird nun beobachtet, wann sich die Platte um mindestens 2 mm hebt und wie lange dies andauert.

BEISPIELE

1. Eine Windel der Marke Huggis (Hersteller Kimberly-Clark, Barton, GB) wurde an der Seite aufgetrennt. Eine Lage einer Schnellgipsbinde der Marke Plastrona® der Firma Paul Hartmann AG wurde zwischen die Absorptionschicht und die Außenschicht plaziert (siehe Abb. 1 und Abb. 4), so daß sie in der Mitte in Längsrichtung der Windel zu liegen kam. Die Windel wurde in eine körpergeformte Apparatur (Kanga) eingespannt und mit 200 ml 0,9 %er NaCl-Lösung begossen. Nach ca. 10 Minuten wurde die Windel entfernt und umgekehrt auf eine flache Unterlage gestellt. Durch Auflegen eines Gewichtes von 500 g konnte die untere Seite der Windel nicht auf die flache Unterlage gedrückt werden. Bei 1.000 g wurde die Unterseite der Windel innerhalb von 30 Sekunden auf die Unterlage gedrückt.
2. Eine Windel der Marke Huggis (Hersteller Kimberly-Clark, Barton, GB) wurde an der Seite aufgetrennt. Eine Lage eines Kunststoffgipsverbandes der Marke Scotchcast™ der Firma Laboratoires 3M Santé wurde zwischen die Absorptionschicht und die Außenschicht plaziert (siehe Fig. 1 und Fig. 4), so daß sie in der Mitte in Längsrichtung der Windel zu liegen kam. Die Windel wurde in eine körpergeformte Apparatur (Kanga) eingespannt und mit 200 ml 0,9 %er NaCl-Lösung begossen. Nach ca. 10 Minuten wurde die Windel entfernt und umgekehrt auf eine flache Unterlage gestellt. Durch Auflegen eines Gewichtes von 500 g konnte die untere Seite der Windel nicht auf die flache Unterlage gedrückt werden. Bei 1.000 g wurde die Unterseite der Windel innerhalb von 30 Sekunden auf die Unterlage gedrückt.
3. Aus zwei Blättern mit einer Länge von 10 cm und einer Breite von 8 cm eines heiß versiegelbaren Materials (Dexter Paper, Nonwoven: Masse pro Fläche: $16,5 \pm 1,5 \text{ g/m}^2$, Gehalt an thermoplastischer Faser: $4 \pm 0,8 \text{ g/m}^2$, Naßzugfestigkeit in Querrichtung: $70 \pm 12 \text{ N/m}$, Luftdurchlässigkeit: $230 \pm$

50 L/min / 100cm²) wurde ein Beutel geschweißt, in den 10 g einer Mischung aus 0,5 g Superabsorber Favor[®] SXM 880 der Firma Stockhausen GmbH & Co Kg und 9,5 g Gips der Firma Knauf Bauprodukte (Postfach 10, 97343 Iphofen) eingefüllt. Anschließend wurde der Beutel zugeschweißt und dabei mit weiteren Schweißpunkten, die über die Fläche des Beutels verteilt waren, versehen, um ein Verrutschen des Pulvers zu verhindern. Der Beutel wurde zwischen Absorptions- und Außenschicht einer Windel der Marke Huggis (Hersteller Kimberly-Clark, Barton, GB) entsprechend Abb. 5 platziert. Die Windel wurde in eine körpergeformte Apparatur (Kanga) eingespannt und mit 200 ml 0,9 %er NaCl-Lösung begossen. Nach ca. 10 Minuten wurde die Windel entfernt und umgekehrt auf eine flache Unterlage gestellt. Durch Auflegen eines Gewichtes von 500 g konnte die untere Seite der Windel nicht auf die flache Unterlage gedrückt werden. Bei 1.000 g wurde die Unterseite der Windel innerhalb von 30 Sekunden auf die Unterlage gedrückt.

4. Aus zwei Blättern mit einer Länge von 10 cm und einer Breite von 8 cm eines heiß versiegelbaren Materials (Dexter Paper, Nonwoven: Masse pro Fläche: $16,5 \pm 1,5$ g/m², Gehalt an thermoplastischer Faser: $4 \pm 0,8$ g/m², Naßzugfestigkeit in Querrichtung: 70 ± 12 N/m, Luftdurchlässigkeit: 230 \pm 50 L/min / 100cm²) wurde ein Beutel geschweißt, in den 10 g einer Mischung aus 2,0 g Superabsorber Favor[®] SXM 880 der Firma Stockhausen GmbH & Co Kg, 3 g Zitronensäure und 4 g Natriumhydrogencarbonat eingefüllt wurden. Anschließend wurde der Beutel zugeschweißt und dabei mit weiteren Schweißpunkten, die über die Fläche des Beutels verteilt waren, versehen, um ein Verrutschen des Pulvers zu verhindern. Der Beutel wurde zwischen Absorptions- und Verteilungsschicht einer Windel der Marke Huggis (Hersteller Kimberly-Clark, Barton, GB) entsprechend Abb. 5 platziert. Die Windel wurde durch die vorstehend beschriebene Testmethode bezüglich der Gasentwicklung untersucht. Nach Zusatz von 100 ml einer 0,9 Gew.-%igen NaCl-Lösung wurde die Platte über einen Zeitraum von 10 Minuten bis zu einer Höhe von 2 mm angehoben.

5. Aus zwei Blättern mit einer Länge von 20 cm und einer Breite von 4 cm eines heiß versiegelbaren Materials (Dexter Paper, Nonwoven: Masse pro Fläche: $16,5 \pm 1,5 \text{ g/m}^2$, Gehalt an thermoplastischer Faser: $4 \pm 0,8 \text{ g/m}^2$, Naßzugfestigkeit in Querrichtung: $70 \pm 12 \text{ N/m}$, Luftdurchlässigkeit: $230 \pm 50 \text{ L/min / 100cm}^2$) wurde ein Beutel geschweißt, in den 16 g einer Mischung aus 4,0 g Superabsorber Favor[®] SXM 880 der Firma Stockhausen GmbH & Co Kg, 5 g Zitronensäure und 7 g Natriumhydrogencarbonat eingefüllt. Anschließend wurde der Beutel zugeschweißt. Und dabei mit weiteren Schweißpunkten, die über die Fläche des Beutels verteilt waren, versehen, um ein verrutschen des Pulvers zu verhindern. Der Beutel wurde zwischen Absorptions- und Verteilungsschicht einer Windel der Marke Huggis (Hersteller Kimberly-Clark, Barton, GB) entsprechend Abb. 4 plaziert. Die Windel wurde durch die vorstehend beschriebene Testmethode bezüglich der Gasentwicklung untersucht. Nach Zusatz von 150 ml einer 0,9 Gew.-%igen NaCl-Lösung wurde die Platte über einen Zeitraum von 16 Minuten bis zu einer Höhe von 2 mm angehoben.

20

PATENTANSPRÜCHE

1. Absorbierender Hygieneartikel, aufweisend
 - 5 (a) ein sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Element
oder
 - (b) ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildendes Gaselement,
10 oder beide als ein Indikator
und
 - (c) mindestens eine Hygieneartikelkomponente,
wobei das Steif-Element oder das Gas bildende Gaselement oder beide mit der Hygieneartikelkomponente in Kontakt stehen.
- 15 2. Artikel nach Anspruch 1, wobei das Steif-Element ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Harz oder eine im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifende anorganische Verbindung oder beides ist.
- 20 3. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das ein Gas bildende Gaselement CO₂ oder N₂ bildet.
4. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide in einer
25 Umhüllung angeordnet sind.
5. Artikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, beinhaltend als Hygieneartikelkomponente
 - 30 (A) eine mindestens teilweise körperflüssigkeitspermeable Deckschicht
(1),
 - (B) gegebenenfalls eine Außenschicht (2),
 - (C) gegebenenfalls eine Verteilungsschicht (3),

- (D) eine Absorbtionsschicht (4), sowie
(E) eine das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide beinhaltende Schicht (5),

5 wobei die Deckschicht (1), gegebenenfalls die Verteilungsschicht (3) sowie die Absorbtionsschicht (4), wenn der Artikel mit einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird, in mindestens teilweisen Flüssigkeitskontakt stehen und gegebenenfalls von der Außenschicht (2) mindestens teilweise umgeben wird, wobei die das Steif-Element oder das ein Gas bildende Gaselement oder beide beinhaltende Schicht (5) zumindest teilweise gemäß
10 einer Variante

- (i) zwischen der Absorbtionsschicht (4) und der Außenschicht (2),
oder
(ii) zwischen der Verteilungsschicht (3) und der Absorbtionsschicht (4),
15 oder
(iii) in der Absorbtionsschicht (4)
oder

in mindestens zwei der Varianten (i) bis (iii) angeordnet ist.

20 6. Artikel nach Anspruch 5, wobei die Absorbtionsschicht (4) ein absorbierendes Polymer beinhaltet.

7. Verfahren zur Herstellung eines absorbierenden Hygiene Artikels, wobei

- 25 (a) ein sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifendes Steif-Element,
oder
(b) ein im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildendes Gaselement oder beide als ein Indikator

mit

30 (c) mindestens einer Hygieneartikelkomponenten
zu einem Hygieneartikel vereinigt werden.

8. Absorbierender Hygieneartikel, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 7.
9. Verwendung eines absorbierenden Hygieneartikels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8 zur Unterstützung des Trockenwerdens von Kindern im Alter im Bereich von 0,5 bis 5 Jahren.
10. Verwendung eines
- (α) sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten versteifenden Steif-Elementes
oder eines
- (β) im Kontakt mit Körperflüssigkeiten ein Gas bildenden Gaselementes,
oder beider
- in einem Hygieneartikel zur Verringerung der Einnässneigung eines menschlichen Trägers
oder
als einen Einnäss-Indikator.

Fig. 1

1/4

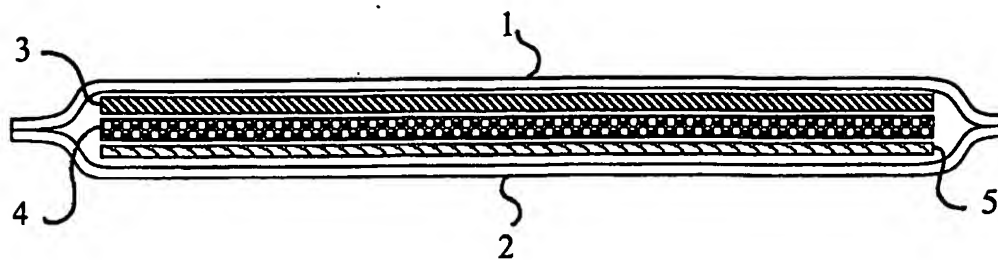


Fig. 2

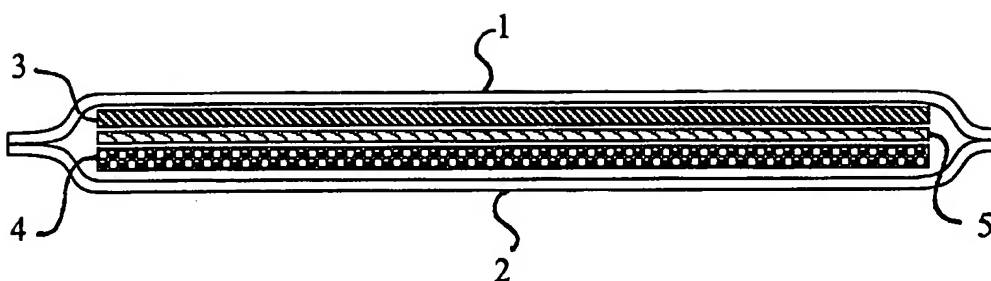


Fig. 3

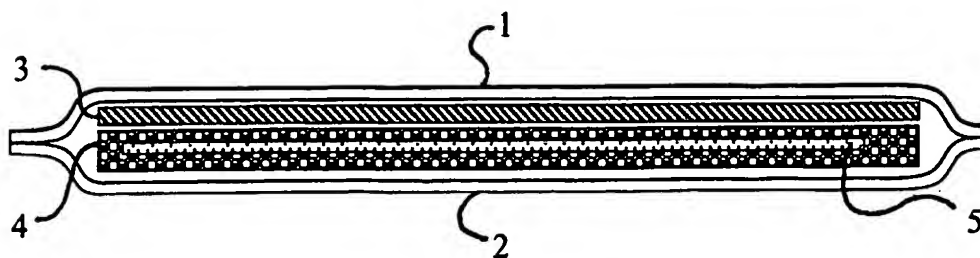


Fig. 4

2/4

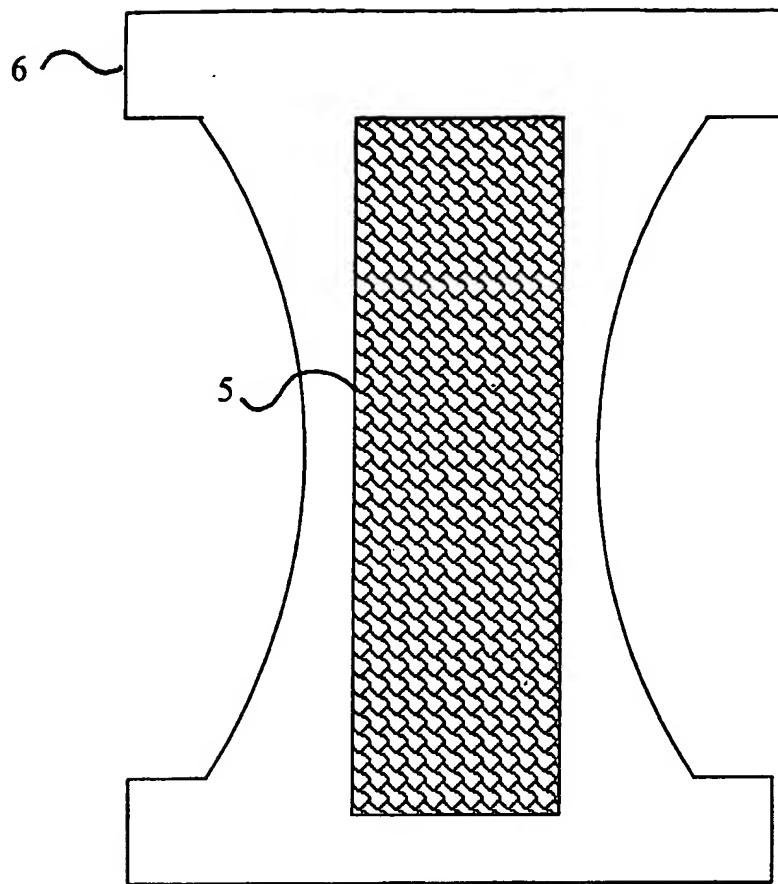


Fig. 5

3/4

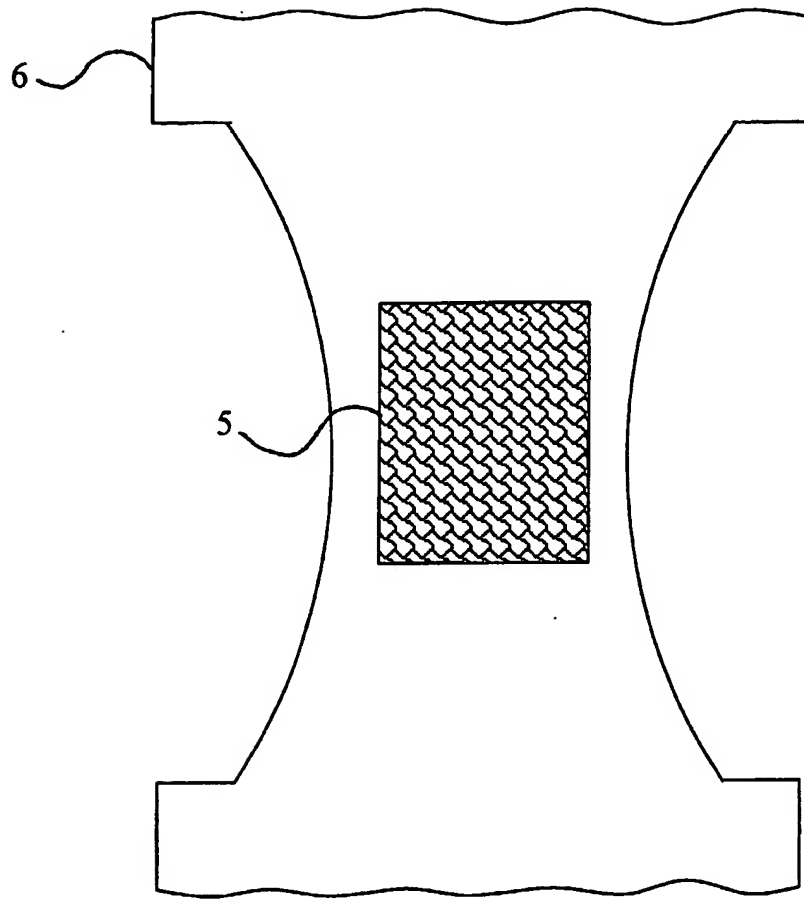
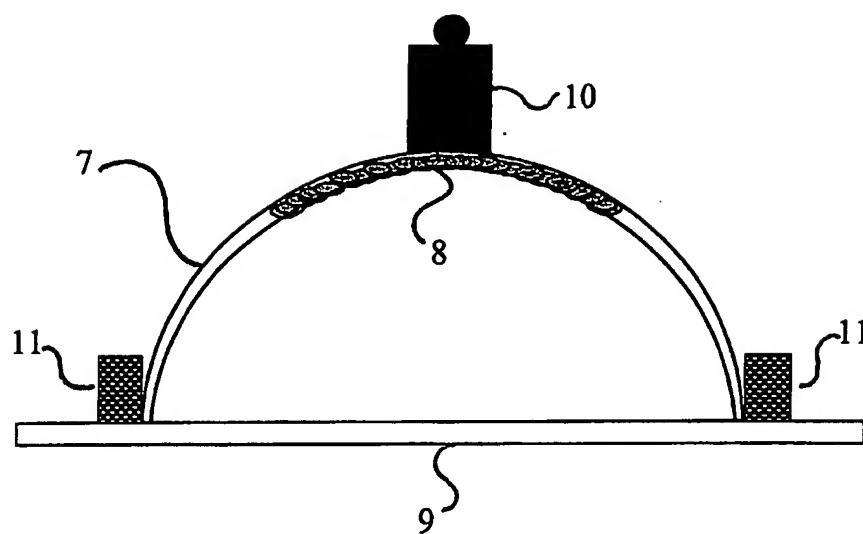


Fig. 6

4/4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/13435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61F13/42 A61L15/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61F A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 815 821 A (UNI CHARM CORP) 7 January 1998 (1998-01-07) column 2, line 15 -column 3, line 44; figures	1,2,4-10
X	US 3 881 491 A (WHYTE DAVID DENZIL) 6 May 1975 (1975-05-06) column 6, line 40 -column 7, line 3; figures 9-11	1,3-10
A	US 5 891 124 A (OHTSUBO TOSHIFUMI ET AL) 6 April 1999 (1999-04-06)	1-7,9,10
X	the whole document	8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 February 2003		Date of mailing of the international search report 05/03/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2, NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Boccignone, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/13435

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 104178 A (UNI CHARM CORP), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract ---	1,2,4-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 104177 A (UNI CHARM CORP), 20 April 1999 (1999-04-20) abstract -----	1,2,4-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/13435

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0815821	A	07-01-1998	JP 3343191 B2	11-11-2002
			JP 10014976 A	20-01-1998
			CN 1169851 A	14-01-1998
			EP 0815821 A2	07-01-1998
			US 5885264 A	23-03-1999
US 3881491	A	06-05-1975	CA 1038552 A1	19-09-1978
			DE 2512392 A1	09-10-1975
			FR 2265542 A1	24-10-1975
			GB 1461553 A	13-01-1977
			IT 1032471 B	30-05-1979
			JP 51055594 A	15-05-1976
			US 3921232 A	25-11-1975
US 5891124	A	06-04-1999	JP 7033916 U	23-06-1995
			AU 687442 B2	26-02-1998
			AU 7770694 A	01-06-1995
			CA 2136064 A1	27-05-1995
			CN 2210547 U	25-10-1995
			DE 69427020 D1	10-05-2001
			DE 69427020 T2	25-10-2001
			EP 0661031 A2	05-07-1995
			ES 2156891 T3	01-08-2001
			SG 55085 A1	21-12-1998
JP 11104178	A	20-04-1999	NONE	
JP 11104177	A	20-04-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 02/13435

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61F13/42 A61L15/56		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61F A61L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 815 821 A (UNI CHARM CORP) 7. Januar 1998 (1998-01-07) Spalte 2, Zeile 15 -Spalte 3, Zeile 44; Abbildungen	1,2,4-10
X	US 3 881 491 A (WHYTE DAVID DENZIL) 6. Mai 1975 (1975-05-06) Spalte 6, Zeile 40 -Spalte 7, Zeile 3; Abbildungen 9-11	1,3-10
A	US 5 891 124 A (OHTSUBO TOSHIFUMI ET AL) 6. April 1999 (1999-04-06)	1-7,9,10
X	das ganze Dokument	8

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Februar 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/03/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Bevollmächtigter Bediensteter Boccignone, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13435

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 104178 A (UNI CHARM CORP), 20. April 1999 (1999-04-20) Zusammenfassung ---	1,2,4-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 104177 A (UNI CHARM CORP), 20. April 1999 (1999-04-20) Zusammenfassung -----	1,2,4-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Informationen zu Aktenzeichen

PCT/EP 02/13435

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0815821 A	07-01-1998	JP 3343191 B2 JP 10014976 A CN 1169851 A EP 0815821 A2 US 5885264 A	11-11-2002 20-01-1998 14-01-1998 07-01-1998 23-03-1999
US 3881491 A	06-05-1975	CA 1038552 A1 DE 2512392 A1 FR 2265542 A1 GB 1461553 A IT 1032471 B JP 51055594 A US 3921232 A	19-09-1978 09-10-1975 24-10-1975 13-01-1977 30-05-1979 15-05-1976 25-11-1975
US 5891124 A	06-04-1999	JP 7033916 U AU 687442 B2 AU 7770694 A CA 2136064 A1 CN 2210547 U DE 69427020 D1 DE 69427020 T2 EP 0661031 A2 ES 2156891 T3 SG 55085 A1	23-06-1995 26-02-1998 01-06-1995 27-05-1995 25-10-1995 10-05-2001 25-10-2001 05-07-1995 01-08-2001 21-12-1998
JP 11104178 A	20-04-1999	KEINE	
JP 11104177 A	20-04-1999	KEINE	

ABSORBENT HYGIENE ARTICLE PROVIDED

WITH A WET INDICATOR

The invention concerns an absorbent hygiene article, a process for producing it and also the use of this hygiene article to control a wearer's inclination to urinate or as a urination indicator.

Diapers are available in different sizes and with different absorption capacities depending on the age of the wearer, especially the age of the baby. Owing to the considerable wear comfort of current diapers and their absorption performance, children generally become toilet trained later than just some years ago. For a child undergoing toilet training or toilet teaching it is advantageous for the child to recognize when urination has occurred.

Specific diapers or diaper pants have been developed in this connection for toddlers that utilize various devices to indicate to the child and to the mother or to both that the child has urinated into the diaper and the diaper thus has to be changed.

There are various prior art proposals in this connection. WO 00/00232 has an electronic sensor being utilized to indicate urination. WO 97/10789 discloses an indicator which utilizes capillary forces to generate a visual signal to the wearer. US 5,468,236 discloses an indicator which utilizes chemical means to generate a visual signal.

These measures disclosed in the above-cited references

enable not only the child but also the mother to take notice of urination significantly earlier than would be the case with customary diapers without such indicators. However, the aforementioned measures have the disadvantage that urination is signalled to mother and child at the same time. This does not lead to increased independence on the part of the child. On the contrary, the diaper will generally be changed because of perception on the part of the mother. Yet for the child to approach its mother of its own volition with a wish that the diaper be changed would constitute a substantial reward effect, which would result in earlier independence on the part of the child.

WO 96/19168 discloses diapers which comprise means whereby the diaper wearer can sense a temperature change, moisture or else a deformation in the diaper. The temperature change is made possible through certain substances which react to contact with an aqueous fluid by releasing or else absorbing heat, whereas a moisture sensation is made possible through specific diaper layers which retain moisture. Diaper deformation is achieved through incorporation in the diaper body of specific materials, such as cellulose sponges for example, which then swell up on contact with an aqueous fluid. However, the disadvantage of these cellulose sponges consists in their limited ability to swell and also in the high manufacturing costs of these materials.

The invention accordingly has for its general object to

overcome prior art disadvantages. More particularly, it is an object of the present invention to provide a hygiene article having a urination indicator which signals to the wearer without perception on the part of the surroundings of the wearer before the wearer that urination into the hygiene article has occurred. However, this indication should take place at least without significant impairment to the other performance features of the hygiene article. Furthermore, this urination indicator shall be based on cost-effective materials.

The present invention's object is achieved by an absorbent hygiene article comprising

(a) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids

or

(b) a gas element which forms a gas in contact with body fluids,

or both as an indicator

and

(c) at least one hygiene article component,

wherein the stiffening element or the gas-forming gas element or both are in contact with the hygiene article component.

According to the invention, it is preferred that the stiffening element reduce the flexibility of the hygiene article. Preferably, the flexibility is reduced to such an extent that the wearer finds it markedly more difficult to move while wearing the hygiene article. But flexibility should not be

reduced to such an extent that the wearer becomes very difficult to move or even immobile.

According to the invention it is further preferred that the stiffening element be a resin which stiffens in contact with body fluids or an inorganic compound which stiffens in contact with body fluids or both.

Preferably, the gas element forms a gas which is generally recognized as safe. It is further preferred that the gas element form this gas in such amounts that these, although noticeable to the wearer and, similarly to the reduction in flexibility, reduce the wear comfort of the hygiene article, do not, however, lead to any painful sensation on the part of the wearer.

Body fluids in the context of the present invention refers to sera, blood and urine, preferably urine, which derive from the wearer of the present invention's hygiene article.

According to the invention, the preferred stiffening resin is a polyurethane-comprising resin as described for example in US 4,774,937, which forms part of the disclosure of this application. Stiffening inorganic compounds which are preferred according to the invention are gypsum or gypsum-comprising systems. Among gypsum-comprising systems, preference is given in particular to those which are employed as bandaging material, for example to set bone fractures in orthopedics. The gypsum-comprising systems are preferably characterized in that gypsum compounds have been taken up in a matrix. The matrix is

preferably a fibrous laid, formed-loop knit or woven fabric, woven fabrics being particularly preferred. The gypsum fraction in the gypsum-comprising system is preferably at least 10%, more preferably at least 30% and even more preferably at least 50% by weight, based on the system. In a particular embodiment of the present invention's absorbent hygiene article, the latter comprises a gypsum-comprising system, the system comprising gypsum in an amount in a range between 35% and 70% by weight.

According to the invention it is preferred that the gas-forming gas element form CO_2 or N_2 , the formation of CO_2 being preferred. In general, all CO_2 -forming chemical compounds known to one skilled in the art come into consideration, particular preference thereamong being given to carbonates and bicarbonates of alkali or alkaline earth metals. Preference among these is in turn given to sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, magnesium bicarbonate, calcium bicarbonate, and sodium bicarbonate is particularly preferred. The aforementioned compounds are preferably used together with an acid in such an amount that the pH on contact of this mixture of CO_2 -forming compound and acid with an aqueous fluid is in a range from 4 to 9, preferably 5 to 8 and more preferably 6.5 to 7.5. Organic acids are preferred in particular, and polybasic acids are particularly preferred thereamong. Formic acid, citric acid and acetic acid are preferred organic acids, and citric acid is particularly preferred on account of its odor neutrality. The gas-forming gas element comprises preferably at least one of the

above-described compounds in an amount of at least 10%, preferably at least 30% and more preferably at least 50% by weight, all percentages being based on the gas-forming gas element.

It is further preferred according to the invention that the stiffening or gas-forming gas element or both are surrounded at least partially and preferably completely by a layer, the engineering of this layer and the manner of the surroundings ensuring that the use of the stiffening element or of the gas-forming gas element does not give rise to any deterioration in the wear comfort of the hygiene article or to health hazards. Furthermore, these layers secure the stiffening or gas-forming gas element or both at a predetermined location in the hygiene article. Of particular suitability in this connection are semipermeable foils which on the one hand enable body fluids to penetrate, so that the stiffening element or gas-forming gas element can come into contact with the body fluid, but on the other hand prevent excessively rapid escaping of materials released by the stiffening element or the gas-forming gas element. Especially with regard to the gas-forming gas element is it advantageous for this foil to hold back the formed gas until the hygiene article has been at least partially expanded by the gas formed. This leads to a tighter fit for the hygiene article and signals the penetration of body fluid into the hygiene article to the wearer through the change in wear comfort. Such layers or foils comprise preferably thermoplastic

polymer and copolymers and also thermoplastic elastomers, for example polyamides such as nylon, polyesters such as polyethylene terephthalate, polyolefins such as polyethylene or polypropylene, copolymers of ethylene and ethyl acrylate, thermoplastic polyurethanes, thermoplastic polyesters, of which polypropylene, polyethylene and copolymers of polyethylene and polypropylene are particularly preferred.

Either of the two elements, preferably the gas-forming gas element, may in addition to the gas-forming substances comprise absorbent material other than these substances; this absorbent material preferably in an amount of not more than 10%, more preferably not more than 40% and even more preferably not more than 60% by weight, all percentages being based on the respective element.

It is further preferred according to the invention that the hygiene article comprise as hygiene component (A) an at least partially body fluid permeable toplayer, (B) optionally, preferably mandatorily, an outer layer, (C) optionally, preferably mandatorily, a distribution layer, (D) an absorption layer and also (E) a layer which includes the stiffening or gas-forming gas element or both or preferably a plurality of these element, wherein the toplayer, if appropriate, preferably mandatorily, the distribution layer and also the absorption layer are in at least partial liquid contact when the article is brought into contact with a liquid, and if appropriate, preferably mandatorily, is at least partially surrounded by the

outer layer, wherein the stiffening element or the gas-forming gas element or both is disposed at least partially as per one variant (i) between the absorption layer and the outer layer, or (ii) between the distribution layer and the absorption layer, or (iii) in the absorption layer or in at least two of the variants (i) to (iii). Particular preference according to the invention is given to a hygiene article which comprises all hygiene article components (A) to (E).

All liquid-pervious materials suitable to one skilled in the art come into consideration for use as body fluid permeable toplayer. It is preferred according to the invention that the toplayer be formed from a fiber-comprising material, wherein the fibers are preferably laid, loop-formingly knitted or woven, so that a sheetlike structure having pores is formed, wherein the pores are such that the body fluid is capable of passing through the toplayer sufficiently rapidly for no body fluid puddles to form on the toplayer in the event of urination.

The outer layer of the hygiene article according to the invention is preferably more liquid-impervious than the toplayer. Preferably, the outer layer is formed from polyethylene or polypropylene foils into which fibers may optionally be incorporated. The outer layer is such that it is practically body fluid impervious while possessing a certain gas perviousness, so that for example the gases formed by the wearer of the hygiene article can escape through the outer layer. It is preferred in this connection for the outer layer to have a

sufficient porosity, the water vapor transmission rate (ASTM E96) being between 400-6000 g/m² in 24 h, preferably 750-2800 g/m² in 24 h and more preferably 1000-2600 g/m² in 24 h.

The distribution layer in a hygiene article according to the invention ensures that the body fluid which penetrates in a limited area which is small compared with the total area of the toplayer of the hygiene article is distributed across the absorption layer disposed underneath the distribution layer sufficiently rapidly for there to be no body fluid buildups on the toplayer. In one embodiment of the hygiene article according to the invention the distribution layer and the absorption layer are combined with each other into a single layer which acts not only as a distribution layer but also as an absorption layer. The distribution layer preferably comprises manufactured or cellulosic fibers which are laid, loop-formingly knitted or woven, preferably laid.

The absorption layer includes an absorbent material. Absorbent material refers to materials which are capable of absorbing at least 10, preferably at least 50 and more preferably at least 100 %[sic] of their own weight of water. An absorption layer contains preferably 10%, more preferably at least 50% and even more preferably at least 70% by weight, based on the absorption layer, of absorbent material. It is particularly preferable that the absorption layer comprise an absorbent polymer as absorbent material.

The absorbent polymer is preferably based on

- ($\alpha 1$) 0.1% to 99.999% by weight, preferably 20% to 98.99% by weight and more preferably 30% to 98.95% by weight of polymerized ethylenically unsaturated acid-functional monomers or their salts or polymerized ethylenically unsaturated protonated or quaternized nitrogen monomers, or mixtures thereof, with mixtures comprising at least ethylenically unsaturated acid-functional monomers, preferably acrylic acid, being particularly preferred,
- ($\alpha 2$) 0% to 70% by weight, preferably 1% to 60% by weight and more preferably 1% to 40% by weight of polymerized ethylenically unsaturated monomers copolymerizable with ($\alpha 1$),
- ($\alpha 3$) 0% to 10% by weight, preferably 0.01% to 7% by weight and more preferably 0.05% to 5% by weight of one or more crosslinkers,
- ($\alpha 4$) 0% to 30% by weight, preferably 1% to 20% by weight and more preferably 5% to 10% by weight of water-soluble polymers, and also
- ($\alpha 5$) 0% to 20% by weight, preferably 0.01% to 7% by weight and more preferably 0.05% to 5% by weight of one or more auxiliaries, the sum total of the weight amounts ($\alpha 1$) to ($\alpha 5$) being 100% by weight.

The monoethylenically unsaturated acid-functional monomers ($\alpha 1$) may be partially or completely neutralized and are preferably partially neutralized. More preferably, the monoethylenically unsaturated acid-functional monomers are at

least 25 mol%, more preferably at least 50 mol% and even more preferably 50-90 mol% neutralized. The monomers ($\alpha 1$) may be neutralized before [or] else after polymerization. Furthermore, they may be neutralized with alkali metal hydroxides, alkaline earth metal hydroxides, ammonia and also carbonates and bicarbonates. Any further base which forms a water-soluble salt with the acid is conceivable as well. Similarly conceivable is a mixed neutralization with various bases. Preference is given to neutralization with ammonia or with alkali metal hydroxides, more preferably with sodium hydroxide or with ammonia.

Furthermore, the free acid groups may predominate in a polymer, so that this polymer has an acidic pH. This acidic water-absorbing polymer can be at least partially neutralized by means of a polymer having free basic groups, preferably amine groups, which is basic compared with the acidic polymer. These polymers are known in the literature as mixed-bed ion-exchange absorbent polymers (MBIEA polymers) and are disclosed inter alia in WO 99/34843. The disclosure of WO 99/34843 is hereby introduced as a reference and thus is deemed to be part of the disclosure. In general, MBIEA polymers constitute a composition which comprises not only basic polymers capable of exchanging anions, but also a polymer which compared with the basic polymer is acidic and which is capable of exchanging cations. The basic polymer has basic groups and is typically obtained by addition polymerization of monomers which bear basic groups or groups which can be transformed into basic groups. These monomers are

primarily monomers which comprise primary, secondary or tertiary amines or the corresponding phosphines or at least two of the above functional groups. This group of monomers includes in particular ethyleneamine, allylamine, diallylamine, 4-aminobutene, alkyloxycyclines [sic], vinylformamide, 5-aminopentene, carbodiimide, formaldacine [sic], melanin [sic], and the like, and also their secondary or tertiary amine derivatives.

Preferred monoethylenically unsaturated acid-functional monomers ($\alpha 1$) are acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, α -chloroacrylic acid, α -cyanoacrylic acid, β -methylacrylic acid (crotonic acid), α -phenylacrylic acid, β -acryloyloxypropionic acid, sorbic acid, α -chlorosorbic acid, 2'-methyliso-crotonic acid, cinnamic acid, p-chlorocinnamic acid, β -stearyllic acid, itaconic acid, citraconic acid, mesaconic acid, glutaconic acid, aconitic acid, maleic acid, fumaric acid, tricarboxyethylene and maleic anhydride, of which acrylic acid and methacrylic acid are particularly and acrylic acid is more particularly preferred.

As well as these carboxylate-functional monomers, monoethylenically unsaturated acid-functional monomers ($\alpha 1$) further preferably include ethylenically unsaturated sulfonic acid monomers or ethylenically unsaturated phosphonic acid monomers.

Ethylenically unsaturated sulfonic acid monomers are allylsulfonic acid or aliphatic or aromatic vinylsulfonic acids

or acrylic or methacrylic sulfonic acids. Preferred aliphatic or aromatic vinylsulfonic acids are vinylsulfonic acid, 4-vinylbenzylsulfonic [sic] acid, vinyltoluylenesulfonic acid and styrenesulfonic acid. Preferred acryloyl- and methacryloylsulfonic acids are sulfoethyl (meth)acrylate, sulfopropyl (meth)acrylate and 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropylsulfonic acid. A preferred (meth)acrylamidoalkylsulfonic acid is 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid.

Preference is further given to ethylenically unsaturated phosphonic acid monomers, such as vinylphosphonic acid, allylphosphonic acid, vinylbenzylphosphonic acid, (meth)acrylamidoalkyl-phosphonic acids, acrylamidoalkyldiphosphonic acids, phosphonomethylated vinylamines and (meth)acryloyl-phosphonic acid derivatives.

Preference for use as ethylenically unsaturated protonated nitrogen monomers ($\alpha 1$) is given to dialkylaminoalkyl (meth)acrylates in protonated form, for example dimethylaminoethyl (meth)acrylate hydrochloride or dimethylaminoethyl (meth)acrylate hydrosulfate, and also dialkylaminoalkyl (meth)acrylamides in protonated form, for example dimethylaminoethyl (meth)acrylamide hydrochloride, diethylaminopropyl (meth)acrylamide [sic] hydrochloride, diethylaminopropyl (meth)acrylamide [sic] hydrosulfate or dimethylaminoethyl (meth)acrylamide hydrosulfate.

Preference for use as ethylenically unsaturated

quaternized nitrogen monomers ($\alpha 1$) is given to dialkylammonioalkyl (meth)acrylates in quaternized form, for example trimethylammonioethyl (meth)acrylate methosulfate or dimethylethylammonioethyl (meth)acrylate ethosulfate and also (meth)acrylamidoalkyldialkylamines in quaternized form, for example (meth)acrylamidopropyl-trimethylammonium chloride, tremethylammonioethyl [sic] (meth)acrylate chloride or (meth)acrylamidopropyl-trimethylammonium sulfate.

It is preferred according to the invention that the polymer comprise at least 50% by weight, preferably at least 70% by weight and more preferably at least 90% by weight of carboxylate-functional monomers. It is particularly preferable according to the invention that the polymer comprise at least 50% by weight and preferably at least 70% by weight of acrylic acid, which is preferably at least 20 mol% and more preferably at least 50 mol% neutralized.

Preference for use as monoethylenically unsaturated monomers ($\alpha 2$) copolymerizable with ($\alpha 1$) is given to acrylamides and methacrylamides.

Possible (meth)acrylamides in addition to acrylamide and methacrylamide include alkyl-substituted (meth)acrylamides or aminoalkyl-substituted derivatives of (meth)acrylamide, such as N-methylol(meth)acrylamide, N,N-dimethylamino(meth)acrylamide, dimethyl(meth)acrylamide or diethyl(meth)acrylamide. Possible vinylamides are for example N-vinylamides, N-vinylformamides, N-vinylacetamides, N-vinyl-N-methylacetamides, N-vinyl-

N-methylformamides, vinylpyrrolidone. Acrylamide is particularly preferred among these monomers.

Preference for use as monoethylenically unsaturated monomers ($\alpha 2$) copolymerizable with ($\alpha 1$) is further given to water-dispersible monomers. Preferred water-dispersible monomers are acrylic esters and methacrylic esters, such as methyl (meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, propyl (meth)acrylate or butyl (meth)acrylate, and also vinyl acetate, styrene and isobutylene. These water-dispersible monomers are preferably used in an amounts [sic] in the range from 0.01% to 20% by weight, preferably from 0.1% to 15% and more preferably from 0.5% to 5% by weight, based on total monomers used.

It is additionally preferred according to the invention that the absorbent polymer be crosslinked by a chemical crosslinker ($\alpha 3$) or by thermal crosslinking or radiative crosslinking or at least two thereof, although crosslinking by a chemical crosslinker ($\alpha 3$) is preferred.

Preferred crosslinkers ($\alpha 3$) for the invention are compounds which comprise at least two ethylenically unsaturated groups within a molecule (crosslinker class I), compounds which comprise at least two functional groups which are capable of reacting with functional groups of the monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$), preferably in a condensation reaction (= condensation crosslinker), in an addition reaction or in a ring-opening reaction (crosslinker class II), compounds which comprise at least one ethylenically unsaturated group and at least one

functional group capable of reacting with functional groups of the monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$) (crosslinker class III), or polyvalent metal cations (crosslinker class IV). The compounds of crosslinker class I provide crosslinking of the polymers through free-radical polymerization of the ethylenically unsaturated groups of the crosslinker molecule with the monoethylenically unsaturated monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$), whereas the compounds of crosslinker class II and the polyvalent metal cations of crosslinker class IV provide crosslinking of the polymers through reaction of the functional groups (crosslinker class II) or through electrostatic interaction of the polyvalent metal cation (crosslinker class IV) with the functional groups of the monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$). The compounds of crosslinker class III correspondingly provide crosslinking of the polymer through free-radical polymerization of the ethylenically unsaturated group as well as through reaction between the functional group of the crosslinker and the functional groups of the monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$).

Preferred compounds of crosslinker class I are poly(meth)acrylic esters, which are obtained for example by reaction of a polyol, such as for example ethylene glycol, propylene glycol, trimethylolpropane, 1,6-hexanediol, glycerol, pentaerythritol, polyethylene glycol or polypropylene glycol, of an amino alcohol, of a polyalkylenepolyamine, such as for example diethylenetriamine or triethylenetetraamine, or of an alkoxyated polyol with acrylic acid or methacrylic acid.

Preferred compounds of crosslinker class I further include polyvinyl compounds, poly(meth)allyl compounds, (meth)acrylic esters of a monovinyl compound or (meth)acrylic esters of a mono(meth)allyl compound, preferably the mono(meth)allyl compounds of a polyol or of an amino alcohol. Reference is made in this context to DE 195 43 366 and DE 195 43 368. The disclosures are hereby incorporated by reference and thus constitute part of the disclosure.

Examples of compounds of crosslinker class I which may be mentioned are alkenyl di(meth)acrylates, for example ethylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-propylene glycol di(meth)acrylate, 1,4-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,10-decanediol di(meth)acrylate, 1,12-dodecanediol di(meth)acrylate, 1,18-octadecanediol di(meth)acrylate, cyclopentanediol di(meth)acrylate, neopentylglycol di(meth)acrylate, methylene di(meth)acrylate or pentaerythritol di(meth)acrylate, alkenyldi(meth)acrylamides, for example N-methyldi(meth)acrylamide, N,N'-3-methylbutylidenebis(meth)acrylamide, N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bis(meth)acrylamide, N,N'-hexamethylenebis(meth)acrylamide or N,N'-methylenebis(meth)acrylamide, polyalkoxydi-(meth)acrylates, for example diethylene glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol di(meth)acrylate, tetraethylene glycol di(meth)acrylate, dipropylene glycol di(meth)acrylate, tripropylene glycol di(meth)acrylate or tetrapropylene glycol di(meth)acrylate,

bisphenol A di(meth)acrylate, ethoxylated bisphenol A di(meth)acrylate, benzylidene di(meth)acrylate, 1,3-di(meth)acryloyloxy-2-propanol, hydroquinone di(meth)acrylate, di(meth)acrylate ester of a trimethylolpropane which has preferably been alkoxyated, preferably ethoxylated, with 1 to 30 mol of alkylene oxide per hydroxyl group, thioethylene glycol di(meth)acrylate, thiopropylene glycol di(meth)acrylate, thiopolyethylene glycol di(meth)acrylate, thiopolypropylene glycol di(meth)acrylate, divinyl ethers, for example 1,4-butanediol divinyl ether, divinyl esters, for example divinyl adipate, alkanedienes, for example butadiene or 1,6-hexadiene, divinylbenzene, di(meth)allyl compounds, for example di(meth)allyl phthalate or di(meth)allyl succinate, homo- and copolymers of di(meth)allyldimethylammonium chloride and homo- and copolymers of diethyl(meth)-allylaminomethyl (meth)acrylate ammonium chloride, vinyl(meth)acryloyl compounds, for example vinyl (meth)acrylate, (meth)allyl(meth)acryloyl compounds, for example (meth)allyl (meth)acrylate, (meth)allyl (meth)acrylate which has been ethoxylated with 1 to 30 mol of ethylene oxide per hydroxyl group, di(meth)allyl esters of polycarboxylic acids, for example di(meth)allyl maleate, di(meth)allyl fumarate, di(meth)allyl succinate or di(meth)allyl terephthalate, compounds having 3 or more ethylenically unsaturated, free-radically polymerizable groups such as for example glycerol tri(meth)acrylate, (meth)acrylate ester of the glycerol which has preferably been ethoxylated with 1 to 30 mol

of ethylene oxide per hydroxyl group, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, tri(meth)acrylate ester of the trimethylolpropane preferably alkoxylated, preferably ethoxylated, with 1 to 30 mol of alkylene oxide per hydroxyl group, trimethacrylamide, (meth)allylidene di(meth)acrylate, 3-allyloxy-1,2-propanediol di(meth)acrylate, tri(meth)allyl cyanurate, tri(meth)allyl isocyanurate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, (meth)acrylic ester of the pentaerythritol ethoxylated with preferably 1 to 30 mol of ethylene oxide per hydroxyl group, tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate tri(meth)acrylate, trivinyl trimellitate, tri(meth)allylamine, di(meth)allylalkylamines, for example di(meth)allylmethylamine, tri(meth)allyl phosphate, tetra(meth)allylethylenediamine, poly(meth)allyl esters, tetra(meth)allyloxyethane or tetra(meth)allylammonium halides.

Preference for use as a compound of crosslinker class II is given to compounds which comprise at least two functional groups which are capable of reaction in a condensation reaction (= condensation crosslinkers), in an addition reaction or in a ring-opening reaction with the functional groups of the monomers ($\alpha 1$) and ($\alpha 2$), preferably with acid groups, of the monomers ($\alpha 1$). These functional groups of compounds of crosslinker class II are preferably alcohol, amine, aldehyde, glycidyl, isocyanate, carbonate or epichloro functions.

As a compound of crosslinker class II there may be mentioned as examples: polyols, for example ethylene glycol,

polyethylene glycols such as diethylene glycol, triethylene glycol and tetraethylene glycol, propylene glycol, polypropylene glycols such as dipropylene glycol, tripropylene glycol or tetrapropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 2,4-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, glycerol, polyglycerol, trimethylolpropane, polyoxypropylene, oxyethylene-oxypropylene block copolymers, sorbitan fatty acid esters, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, pentaerythritol, polyvinyl alcohol and sorbitol, amino alcohols, for example ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine or propanolamine, polyamine compounds, for example ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylene-tetraamine, tetraethylenepentaamine or pentaethylenehexaamine, polyglycidyl ether compounds such as ethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, neopentylglycol diglycidyl ether, hexanediol glycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, diglycidyl phthalate, adipic acid diglycidyl ether [sic], 1,4-phenylene-bis(2-oxazoline), glycidol, polyisocyanates, preferably diisocyanates such as 2,4-toluene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate, polyaziridine compounds such as 2,2-bis-hydroxymethylbutanol tris[3-(1-aziridinyl)propionate], 1,6-hexamethylenediethyleneurea and diphenylmethane-bis-4,4'-N,N'-diethyleneurea, haloepoxides for

example epichloro- and epibromohydrin and α -methyl-epichlorohydrin, alkylene carbonates such as 1,3-dioxolan-2-one (ethylene carbonate), 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one (propylene carbonate), 4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4,4-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one, 1,3-dioxan-2-one, 4-methyl-1,3-dioxan-2-one, 4,6-dimethyl-1,3-dioxan-2-one, 1,3-dioxolan-2-one, poly-1,3-dioxolan-2-one, polyquaternary amines such as condensation products of dimethylamines and epichlorohydrin. Preference for use as compounds of crosslinker class II is further given to polyoxazolines such as 1,2-ethylenebisoxazoline, crosslinkers having silane groups such as γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and γ -aminopropyltrimethoxysilane, oxazolidinones such as 2-oxazolidinone, bis- and poly-2-oxazolidinones and diglycol silicates.

Preferred compounds of class III are hydroxyl- or amino-containing esters of (meth)acrylic acid, such as for example 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, and also hydroxyl- or amino-containing (meth)acrylamides, or mono(meth)allyl compounds of diols.

The polyvalent metal cations of crosslinker class IV are preferably derived from uni- or multivalent cations, the univalent ones in particular from alkali metals, such as potassium, sodium, lithium, of which lithium is preferred. Preferred divalent cations are derived from zinc, beryllium, alkaline earth metals, such as magnesium, calcium, strontium, of

which magnesium is preferred. More highly valent cations which can be used according to the invention are further cations of aluminum, iron, chromium, manganese, titanium, zirconium and other transition metals and also double salts of such cations or mixtures of the salts mentioned. Preference is given to the use of aluminum compounds such as the Paper-PAC-N® polyaluminum compounds or aluminum salts and alums and their different hydrates such as for example $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{H}_2\text{O}$.

Particular preference for use as crosslinkers of crosslinking class IV is given to $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and its hydrates.

Preferred absorbent polymers are polymers which are crosslinked by crosslinkers of the following crosslinker classes or by crosslinkers of the following combinations of crosslinker classes: I, II, III, IV, I II, I III, I IV, I II III, I II IV, I III IV, II III IV, II IV or III IV. The above combinations of crosslinker classes each constitute a preferred embodiment of crosslinkers of an absorbent polymer.

Further preferred embodiments of the absorbent polymers are polymers which are crosslinked by any of the aforementioned crosslinkers of crosslinker classes I. Water-soluble crosslinkers are preferred among these. Particular preference is given in this context to N,N'-methylenebisacrylamide, polyethylene glycol di(meth)acrylates, triallylmethylammonium chloride, tetraallylammonium chloride and also to allylnonaethylene glycol acrylate prepared using 9 mol of ethylene oxide

per mole of acrylic acid.

The absorbent polymer can be prepared from the aforementioned monomers and crosslinkers in various ways. Examples to be mentioned in this context are mass polymerization, solution polymerization, spray polymerization, inverse emulsion polymerization and inverse suspension polymerization. Preferably, the solution polymerization is carried out in water as a solvent. The solution polymerization can be carried out as a continuous operation or as a batch operation. The prior art reveals a broad spectrum of possible variations with regard to reaction conditions such as temperatures, type and amount of initiators and also of the reaction solution. Typical processes are described in the following patent specifications: US 4,286,082, DE 27 06 135, US 4,076,663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818. The disclosures are hereby introduced as a reference and thus are deemed to be part of the disclosure.

Another way to prepare the absorbent polymers consists in first preparing uncrosslinked, especially linear, polymers, preferably free-radically, from the aforementioned monoethylenically unsaturated monomers ($\alpha 1$) or ($\alpha 2$) and then to react these with crosslinking reagents ($\alpha 3$), preferably with those of classes II and IV. This version is preferred when the water-absorbing polymers are to be first processed in shape-conferring processes, for example, into fibers, self-supporting

films or other sheetlike structures, such as wovens, formed-loop knits, tissues or nonwovens and are to be crosslinked in this form.

Polymerization initiators may be present in solution or dispersion in a solution of monomers according to the invention. Useful initiators include all compounds which disintegrate into free radicals and are known to one skilled in the art. They include in particular peroxides, hydroperoxides, hydrogen peroxide, persulfates, azo compounds and also the so-called redox catalysts. The use of water-soluble catalysts is preferred. It is advantageous in some cases to use mixtures of various polymerization initiators. Preferred among these mixtures are those of hydrogen peroxide and sodium peroxodisulfate or potassium peroxodisulfate, which can be used in every conceivable mixing ratio. Suitable organic peroxides preferably include acetylacetone peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-amyl perpivalate, t-butyl perpivalate, t-butyl neohexanoate, t-butyl isobutyrate, t-butyl per-2-ethylhexenoate, t-butyl perisononanoate, t-butyl permaleate, t-butyl perbenzoate, t-butyl 3,5,5-trimethylhexanoate and amyl perneodecanoate. Preference for use as polymerization initiators is further given to: azo compounds, such as 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride, azobisamidinopropane dihydrochloride, 2,2'-azobis(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride, 2-(carbamoylazo)isobutyronitrile and 4,4'-azobis(4-cyanovaleric

acid). The compounds mentioned are used in customary amounts, preferably in a range from 0.01 to 5 and preferably from 0.1 to 2 mol%, each based on the amount of monomers to be polymerized.

Redox catalysts contain at least one of the above-indicated per compounds as an oxidic component and preferably ascorbic acid, glucose, sorbose, mannose, ammonium hydrogensulfite, ammonium hydrogensulfate, ammonium thiosulfate, ammonium hyposulfite or ammonium sulfide, alkali metal hydrogensulfite, alkali metal sulfate, alkali metal thiosulfate, alkali metal hyposulfite or alkali metal sulfide, metal salts, such as iron(II) ions or silver ions or sodium hydroxymethylsulfoxylate as reducing component. The reducing component of the redox catalyst is preferably ascorbic acid or sodium pyrosulfite. Based on the amount of monomers used in the polymerization, from $1 \cdot 10^{-5}$ to 1 mol% of the reducing component of the redox catalyst and from $1 \cdot 10^{-5}$ to 5 mol% of the oxidizing component of the redox catalyst is used. Instead of the oxidizing component of the redox catalyst or in addition to the redox catalyst it is possible to use one or more, preferably water-soluble, azo compounds.

A redox system consisting of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulfate and ascorbic acid is preferably used according to the invention. In general, azo compounds are preferred according to the invention as initiators, and azobisamidinopropane dihydrochloride is particularly preferred. The polymerization is generally initiated with the initiators in

a temperature range from 30 to 90°C.

So-called "postcrosslinkers", with which the absorbent polymer has preferably been additionally treated, usually in the region of the surface of the polymeric particles, are particularly suitably selected from the compounds of crosslinker classes II and IV that were mentioned in connection with crosslinkers ($\alpha 3$).

Particular preference for use as postcrosslinkers among these compounds is given to diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, glycerol, polyglycerol, propylene glycol, diethanolamine, triethanolamine, polyoxypropylene, oxyethylene-oxypropylene block copolymers, sorbitan fatty acid esters, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, trimethylolpropane, pentaerythritol, polyvinyl alcohol, sorbitol, 1,3-dioxolan-2-one (ethylene carbonate), 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one (propylene carbonate), 4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4,4-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-one, 1,3-dioxan-2-one, 4-methyl-1,3-dioxan-2-one, 4,6-dimethyl-1,3-dioxan-2-one, 1,3-dioxolan-2-one, poly-1,3-dioxolan-2-one. It is particularly preferred to use ethylene carbonate as a postcrosslinker.

Preferred embodiments of the polymers are those which are postcrosslinked by crosslinkers of the following crosslinker classes or by crosslinkers of the following combinations of crosslinker classes: II, IV and II IV.

Further preferred embodiments of the polymers are those

which have been postcrosslinked by any of the crosslinkers mentioned above in crosslinker classes II or IV.

These compounds are preferably used in an amount in the range from 0.01% to 30%, preferably 0.1% to 20% and more preferably 0.5% to 10% by weight, based on the still untreated polymer. Organic solvents may be added to the mixture in an amount from 0% to 60%, preferably 0.1% to 40% and more preferably 0.2% to 50% by weight, based on the still untreated polymer. Preferred organic solvents are lower alcohols such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol and t-butanol, ketones such as acetone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone, ethers such as dioxane, tetrahydrofuran and diethyl ethers, amides such as N,N-dimethylformamide and N,N-diethylformamide and also sulfoxides such as dimethyl sulfoxide.

As water-soluble polymers ($\alpha 4$), the absorbent polymers may contain, preferably in polymerized form, water-soluble addition polymers, such as partially or fully hydrolyzed polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, starch or starch derivatives, polyglycols or polyacrylic acid. The molecular weight of these polymers is not critical as long as they are water soluble. Preferred water-soluble polymers are starch or starch derivatives or polyvinyl alcohol. The water-soluble polymers, preferably synthetic ones such as polyvinyl alcohol, can also serve as a grafting base for the monomers to be polymerized.

As auxiliaries ($\alpha 5$), the absorbent polymers preferably contain standardizers, odor binders or antioxidants. These auxiliaries are preferably added to the monomer solution.

It is further preferred according to the invention that the absorbent polymers have an inner region, an outer region surrounding the inner region and also a surface region surrounding the outer region, the outer region having a higher degree of crosslinking than the inner region, so that preferably a core-shell structure results. The enhanced crosslinking in the surface region of the polymers is preferably achieved through postcrosslinking reactive groups close to the surface. This postcrosslinking can be effected thermally, photochemically or chemically. Preferred postcrosslinkers for chemical postcrosslinking are the compounds which were mentioned as crosslinkers ($\alpha 3$) of crosslinker classes II and IV. Ethylene carbonate is particularly preferred as a postcrosslinker.

Preferably, the absorbent material and especially the absorbent polymer exhibits at least one of the following properties:

- (a1) ERT 440.1-99 maximum uptake of 0.9% by weight aqueous NaCl solution in a range from 10 to 1000, preferably from 15 to 500 and more preferably from 20 to 300 ml/g,
- (b1) ERT 470.1-99 0.9% by weight aqueous NaCl solution extractables of less than 30%, preferably less than 20% and more preferably less than 10% by weight, based on the untreated absorbent polymeric structure,

- (c1) ERT 440.1-99 swell time to achieve 80% maximum absorption of 0.9% by weight aqueous NaCl solution in the range from 0.01 to 180, preferably from 0.01 to 150 and more preferably from 0.01 to 100 min,
- (d1) ERT 460.1-99 density in the range from 300 to 1000, preferably 310 to 800 and more preferably 320 to 700 g/l,
- (e1) ERT 400.1-99 pH for 1 g of the untreated absorbent polymeric structure in 1 l of water in the range from 4 to 10, preferably from 5 to 9 and more preferably from 5.5 to 7.5,
- (f1) ERT 442.1-99 CRC in the range from 10 to 100, preferably 15 to 80 and more preferably 20 to 60 g/g,
- (g1) ERT 442.1-99 AAP in the range from 10 to 60, preferably 15 to 50 and more preferably 20 to 40 g/g.

The combinations of two or more of the above properties as well as each individual property each constitute preferred embodiments of the present invention. Particular preference as embodiments of the present invention is further given to the properties or property combinations shown hereinbelow as letter or letter combinations: a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, alb1, alc1, ald1, alf1, alg1, flb1, flc1, fld1, glb1, glc1, gld1, flglc1, flgld1, flglb1, alflb1, alflc1, alglb1, alglc1, alfld1, algld1, alflg1, alflglb1, alflglc1, alflgld1, alflb1c1, alglb1c1, alfld1c1, algld1b1, alflb1d1, alglc1d1, flglc1b1, flgld1b1, flglc1d1, alflglb1c1, alflglc1d1, alflgld1b1, alb1c1d1flg1, alb1c1d1elflg1.

The invention further provides a process for producing an absorbent hygiene article, which process comprises uniting (a) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids or (b) a gas element which forms a gas in contact with fluids, or both in (c) at least one hygiene article component.

The process of the present invention is preferably carried out by the incorporating being effected by mixing in the stiffening or gas-forming gas element. In another embodiment, the stiffening element or the gas-forming gas element can be placed between various hygiene article component plies to produce a hygiene article. This can be effected for example in a diaper machine by the stiffening or gas-forming gas element made up into a roll material being inserted between the appropriate hygiene component plies or onto the appropriate hygiene component ply.

The invention further provides an absorbent hygiene article which is obtainable by the above-described process of the present invention.

The invention also provides for the use of the present invention's absorbent hygiene article and also of the absorbent hygiene article obtainable by the process of the present invention to assist the toilet training of children aged from 0.5 to 5 years.

The invention also provides for the use of (α) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids or of (β) a gas element which forms a gas in contact with body

fluids, or both in a hygiene article to control a wearer's inclination to urinate or as a urination indicator. Preference for use as stiffening element and as gas-forming gas element is given to those elements which have already been mentioned in connection with the present invention's absorbent hygiene article.

The invention will now be more particularly described with reference to nonlimiting drawings and examples.

Figures 1 to 3 show cross sections through the construction of a hygiene article.

Figures 4 and 5 show a plan view of a hygiene article construction.

Figure 1 shows a construction of a hygiene article in which there is disposed, between a liquid-permeable toplayer 1 and an outer layer 2, a distribution layer 3 adjacent to the toplayer 1, followed by an absorption layer 4 and a layer 5, which comprises a stiffening or a gas-forming gas element or both, one side of the layer 5, which comprises a stiffening and a gas-forming gas element, facing the outer layer 2.

Figure 2 shows a construction of a further embodiment of the hygiene article according to the present invention, wherein, unlike Figure 1, the layer 5, which comprises the stiffening or gas-forming gas element or both, is disposed between the distribution layer 3 and the absorption layer 4.

Figure 3 shows the construction of a hygiene article which differs from the construction as per Figure 1 in that the

layer 5, which comprises the stiffening or gas-forming gas element or both, has been received into the absorption layer 4, the layer 5 being surrounded by the absorption layer 4 even at those sides of the construction in which the toplayer 1 and the outer layer 2 meet.

Figure 4 shows a plan view of a hygiene article 6 in which a layer 5 which comprises a stiffening or a gas-forming gas element or both is disposed, the boundaries of the layer 5 lying within the boundaries of the hygiene article 6 and the longest dimension of the layer 5 and the longest dimension of the hygiene article 6 being congruent and the area of layer 5 when viewed in plan view against the hygiene article 6 covering between $1/3$ and $2/3$ of the area of hygiene article 6.

Figure 5 shows a hygiene article which differs from the hygiene article as per Figure 4 in that the area of layer 5 in plan view of the hygiene article 6 accounts for between $1/5$ and $1/3$ of the area of the hygiene article 6.

Figure 6 shows the test method for force measurement.

TEST METHODS

DETERMINATION OF STIFFNESS OF DIAPER WITH STIFFENING ELEMENT

The stiffness of the diaper is determined by a diaper (7) comprising a stiffening element (8) which was brought into contact with liquid being removed from the body-shaped apparatus known as kanga and being placed at both ends on a flat support (9) (see Figure 6) so that the diaper forms a half-ring. Two

lateral confinements (11) prevent the diaper sliding away to the side. Weights (10) of 500 g, 1000 g and 1500 g are placed in succession in the middle of the highest point of the diaper. The test is to see at which weight the middle of the diaper touches the support within 30 seconds. Diapers without the stiffening element cannot be placed stably on a support with their two ends. They immediately collapse.

EVALUATION OF GAS DEVELOPMENT OF DIAPER WITH GAS ELEMENT

The diaper with pad is spread out flat on a table and fixed in place. A plastic plate having the dimensions of the pad is placed on the diaper surface at the point where the pad is situated. The weight of the plate is to be chosen such that a pressure of 2 g/cm^2 acts on the diaper surface. A graduated ruler is put in place as well as the plate. At the middle of the plate is a fill opening in the form of a tube into which an appropriate amount of liquid is added. It is then observed when the plate rises by at least 2 mm and for how long.

EXAMPLES

1. A diaper of the Huggis [sic] brand (manufactured by Kimberly-Clark, Barton, England) was slit open at the side. A ply of a Plastrona® plaster bandage from Paul Hartmann AG was placed between the absorption layer and the outer layer (see Figure 1 and Figure 4), so that it came to lie in the middle in the longitudinal direction of the diaper. The

diaper was clamped into a body-shaped apparatus (kanga) and impinged with 200 ml of 0.9% NaCl solution. The diaper was removed after about 10 minutes and placed upside down on a flat support. A weight of 500 g placed on top was not sufficient to press the lower side of the diaper down to the flat support. At 1000 g, the underside of the diaper was pressed down to the support within 30 seconds.

2. A diaper of the Huggis [sic] brand (manufactured by Kimberly-Clark, Barton, England) was slit open at the side. A ply of a ScotchcastTM plastic bandage from Laboratoires 3M Santé was placed between the absorption layer and the outer layer (see Figure 1 and Figure 4), so that it came to lie in the middle in the longitudinal direction of the diaper. The diaper was clamped into a body-shaped apparatus (kanga) and impinged with 200 ml of 0.9% NaCl solution. The diaper was removed after about 10 minutes and placed upside down on a flat support. A weight of 500 g placed on top was not sufficient to press the lower side of the diaper down to the flat support. At 1000 g, the underside of the diaper was pressed down to the support within 30 seconds.
3. Two sheets 10 cm in length and 8 cm in width of a hot-sealable material (Dexter Paper, Nonwoven: mass per area: 16.5 ± 1.5 g/m², thermoplastic fiber content: 4 ± 0.8 g/m², wet tensile strength in cross direction: 70 ± 12 N/m, air

perviousness: 230 ± 50 L/min/100 cm²) were welded together to form a bag into which 10 g of a mixture of 0.5 g of Favor® SXM 880 superabsorbent from Stockhausen GmbH & Co Kg and 9.5 g of plaster from Knauf Bauprodukte (Postfach 10, 97343 Iphofen) were filled. The bag was subsequently welded shut and provided with further spot welds, distributed across the area of the bag, to prevent the powder sliding about. The bag was placed between the absorption layer and the outer layer of a diaper of the Huggis [sic] brand (manufactured by Kimberly-Clark, Barton, England) in accordance with Figure 5. The diaper was clamped into a body-shaped apparatus (kanga) and impinged with 200 ml of 0.9% NaCl solution. The diaper was removed after about 10 minutes and placed upside down on a flat support. A weight of 500 g placed on top was not sufficient to press the lower side of the diaper down to the flat support. At 1000 g, the underside of the diaper was pressed down to the support within 30 seconds.

4. Two sheets 10 cm in length and 8 cm in width of a hot-sealable material (Dexter Paper, Nonwoven: mass per area: 16.5 ± 1.5 g/m², thermoplastic fiber content: 4 ± 0.8 g/m², wet tensile strength in cross direction: 70 ± 12 N/m, air perviousness: 230 ± 50 L/min/100 cm²) were welded together to form a bag into which 10 g of a mixture of 2.0 g of Favor® SXM 880 superabsorbent from Stockhausen GmbH & Co

Kg, 3 g of citric acid and 4 g of sodium bicarbonate were filled. The bag was subsequently welded shut and provided with further spot welds, distributed across the area of the bag, to prevent the powder sliding about. The bag was placed between the absorption layer and the distribution layer of a diaper of the Huggis [sic] brand (manufactured by Kimberly-Clark, Barton, England) in accordance with Figure 5. The diaper was tested with regard to gas evolution by the test method described above. Following addition of 100 ml of a 0.9% by weight NaCl solution the plate was raised by 2 mm for 10 minutes.

5. Two sheets 20 cm in length and 4 cm in width of a hot-sealable material (Dexter Paper, Nonwoven: mass per area: 16.5 ± 1.5 g/m², thermoplastic fiber content: 4 ± 0.8 g/m², wet tensile strength in cross direction: 70 ± 12 N/m, air perviousness: 230 ± 50 L/min/100 cm²) were welded together to form a bag into which 16 g of a mixture of 4.0 g of Favor® SXM 880 superabsorbent from Stockhausen GmbH & Co Kg, 5 g of citric acid and 7 g of sodium bicarbonate were filled. The bag was subsequently welded shut and provided with further spot welds, distributed across the area of the bag, to prevent the powder sliding about. The bag was placed between the absorption layer and the distribution layer of a diaper of the Huggis [sic] brand (manufactured by Kimberly-Clark, Barton, England) in accordance with

Figure 4. The diaper was tested with regard to gas evolution by the test method described above. Following addition of 150 ml of a 0.9% by weight NaCl solution the plate was raised by 2 mm for 6 minutes.

CLAIMS

1. An absorbent hygiene article comprising
 - (a) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids
 - or
 - (b) a gas element which forms a gas in contact with body fluids,
 - or both as an indicatorand
 - (c) at least one hygiene article component,wherein the stiffening element or the gas-forming gas element or both are in contact with the hygiene article component.
2. An article according to claim 1, wherein the stiffening element is a resin which stiffens in contact with body fluids or an inorganic compound which stiffens in contact with body fluids or both.
3. An article according to either preceding claim, wherein the gas-forming gas element forms CO₂ or N₂.
4. An article according to any preceding claim, wherein the stiffening element or the gas-forming gas element or both are disposed in an envelope.

5. An article according to any preceding claim, including as hygiene article component

(A) an at least partially body fluid permeable toplayer (1),

(B) optionally an outer layer (2),

(C) optionally a distribution layer (3),

(D) an absorption layer (4), and also

(E) a layer (5) which includes the stiffening element or the gas-forming gas element or both,

wherein the toplayer (1), if appropriate the distribution layer (3) and also the absorption layer (4) are in at least partial liquid contact when the article is brought into contact with a liquid, and if appropriate is at least partially surrounded by the outer layer (2), wherein the layer (5) which includes the stiffening element or the gas-forming gas element or both is disposed at least partially as per one variant

(i) between the absorption layer (4) and the outer layer (2),

or

(ii) between the distribution layer (3) and the absorption layer (4),

or

(iii) in the absorption layer (4)

or

in at least two of the variants (i) to (iii).

6. An article according to claim 5, wherein the absorption layer (4) includes an absorbent polymer.
7. A process for producing an absorbent hygiene article, which process comprises uniting
 - (a) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids
 - or
 - (b) a gas element which forms a gas in contact with body fluids,
 - or both as an indicatorwith
 - (c) at least one hygiene article component,to form a hygiene article.
8. An absorbent hygiene article obtainable by a process as per claim 7.
9. The use of an absorbent hygiene article according to any of claims 1 to 6 or 8 to assist the toilet training of children aged from 0.5 to 5 years.
10. The use of
 - (α) a stiffening element which stiffens in contact with body fluids
 - or of

(β) a gas element which forms a gas in contact with body fluids,

or both

in a hygiene article to control a wearer's inclination to urinate as a urination indicator.